

193965

**TÜRKİYE AKARSULARINDA DEBİ, pH,  
ALKALİNİTE VE SÜLFATTA YILLAR BOYU  
EĞİLİMLERİN BELİRLENMESİ**

**Banu KARAKURT**  
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ağustos – 2003

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Banu Karakurt'un "Türkiye Akarsularında Debi, pH, Alkalinite ve Sülfatta Yıllar Boyu Eğilimlerin Belirlenmesi" başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi ~~10.09.2023~~ tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd.Doç.Dr. Erdem ALBEK	
Üye	: Prof.Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN	
Üye	: Doç.Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~17.09.2023~~.. tarih ve ~~30/1~~.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
**Prof. Dr. Orhan ÖZER**  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
M ü d ü r ü

Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane

**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****TÜRKİYE AKARSULARINDA DEBİ, pH, ALKALİNİTE VE SÜLFATTA  
YILLAR BOYU EĞİLİMLERİN BELİRLENMESİ****BANU KARAKURT****Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Yrd.Doç.Dr.Erdem ALBEK  
2003, 42 sayfa**

Bu çalışmada, Türkiye genelindeki akarsuların asit yağmurlarından veya antropojenik kaynaklardan etkilenip etkilenmediğini tesbit etmek için debi, pH, alkalinite ve sülfat değerlerinin eğilimleri incelenmiştir. Zaman serilerinin incelenmesinde parametrik olmayan Mevsimsel Kendall Eğilim Testi kullanılmıştır. Bu uygulama için gerekli olan veriler Elektrik İşleri Etüd İdaresi (EİE) Genel Müdürlüğü'nün "Türkiye Akarsularında Su Kalitesi Gözlemleri, 1996" yayınından alınmıştır. Türkiye'nin değişik bölgelerinden seçilen 25 istasyonun 1983-1994 su yıllarını kapsayan aylık debi, pH, sıcaklık,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  değerleri alınmış ve alkalinitenin hesaplanmasında pH,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 'dan yararlanılmıştır. Debi, pH, alkalinite ve sülfat verilerine Mevsimsel Kendall Eğilim Testi uygulandıktan sonra %95'lik güvenilirlik aralığında toplam eğilim değerleri incelenmiştir. Eğilimin olup olmadığı, varsa hangi yöne doğru olduğu ve büyüklüğü saptanmış ve debi, pH, alkalinite ve sülfattaki bu eğilimler birbirlerine göre değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Akarsular, Mevsimsel Kendall Eğilim Testi, Alkalinite, pH, Debi, Sülfat, Eğilim Analizi**

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****DETERMINATION OF LONG-TERM TRENDS IN FLOW, pH,  
ALKALINITY AND SULFATE IN TURKISH STREAMS****BANU KARAKURT****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Environmental Engineering Program****Supervisor: Assist.Prof.Erdem ALBEK  
2003, 42 pages**

**In this study, trends of flow, pH, alkalinity and sulfate values in Turkish streams are examined to find out whether they are affected by acid rain or anthropogenic sources. Nonparametric Seasonal Kendall Trend Test is applied to the time series. The data necessary for this application are taken from the publication in titled "Water Quality Observations in Turkish Streams, 1996" of Electrical Power Resources Survey and Development Administration. Monthly flow, pH, temperature,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  values from 25 stations selected from different regions in Turkey between the 1983-1994 water years are utilized and alkalinity is calculated from pH,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ . After conducting the Seasonal Kendall Trend Test for flow, pH, alkalinity and sulfate values, the total trends are examined at a confidence level of 95%. The presence of a trend and its direction and magnitude is determined and the trends are compared to each other.**

**Keywords: Streams, Seasonal Kendall Trend Test, Alkalinity, pH, Flow, Sulfate, Trend Analysis**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başlangıcından itibaren her konuda desteğini, hoşgörüsünü ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Erdem ALBEK'e,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim sırasında olduğu gibi bitirme tezi çalışmamın her aşamasında da bana vakit ayıran, her çıkmazımda bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Ar.Gör. Serdar GÖNCÜ, Ar.Gör. Ebru ÖNDER, Ar.Gör. Ozan Devrim YAY'a,

Bu maratonda koşarken benimle bir nefes, bir yürek olarak pes etmemi engelleyen, maddi-manevi desteklerini esirgemeyen, ömrümün sonuna kadar gönül dostlarım, Ar.Gör. Evrim AKKOYUNLU, Elek.Elektronik Müh. Şeyma TOSUN, İbrahim EŞ, Yük.Çev.Müh. Serpil ŞENTÖREGİL, Ar.Gör. Filiz BAYRAKÇI, Çev.Müh. Çiğdem GÜNDOĞDU, Neslihan YILMAZ, Ar.Gör. Serdar BENLİ, Merdan ATAYEV, Kayhan ENEZ, Çev.Müh. Serkan UĞUR'a,

Bu yabancı şehirde bana evlerinin kapısını açan ve ikinci ailem olan Kadir-Şirin-Seval YILDIZ ailesine,

Büyük emekler sarfederek bugünlere gelmemi sağlayan, maddi-manevi desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen, bana her zaman özel olduğumu hissettiren ve en zor anımda bile yanımda olduklarını bildiğim canım aileme,

SONSUZ TEŞEKKÜRLER...

BANU KARAKURT

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Su Kirliliği.....	1
1.2. Daha Önce Yapılmış Çalışmalar .....	2
<b>2. DOĞAL SU SİSTEMLERİNDE pH, ALKALİNİTE VE SÜLFAT .....</b>	<b>6</b>
2.1. pH .....	6
2.1.1. Hidrojen İyonu Derişiminin Hesaplanması.....	6
2.2. Alkalinite .....	8
2.2.1. Alkalitenin Tayini.....	9
2.2.2. Alkalitenin Kaynakları .....	11
2.2.3. Doğal Sularda pH ve Alkalinite İlişkisi.....	14
2.2.4. Karbonat Alkalinite Sistemi .....	14
2.2.5. Alkalitenin Diğer Bileşenleri.....	18
2.3. Sülfat.....	19
2.3.1. Doğal Sularda Sülfat Kaynağı Olarak Kükürt Kaynakları.....	20
2.3.2. Çözülmüş Kükürt Türleri .....	21
<b>3. EĞİLİM ANALİZİ .....</b>	<b>23</b>
3.1. Mevsimsel Kendall Testi.....	23
<b>4. SONUÇLAR .....</b>	<b>27</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>40</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>42</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

- 2.1. Hidroksit-karbonat karışımı alkalinite için titrasyon eğrisi ..... 10
- 2.2. pH'ın bir fonksiyonu olarak çeşitli sıcaklıklar ve 1 atm basınçta  
çözülmüş CO<sub>2</sub> türlerinin aktivite yüzdeleri ..... 13
- 2.3. 25<sup>0</sup>C ve 1 atm basınçta dengedeki kükürt türlerinin baskın alanları. ....22

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ sisteminde $0^\circ - 50^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklar için denge sabitleri (iyonik güç =0) .....	13
2.2. Alkaliniteyi etkileyen süreçler .....	14
4.1. Mevsimsel Kendall Testi kullanılarak debi, pH, alkalinite ve sülfat eğilimlerinin incelenmesi için seçilen istasyonlar .....	27
4.2. “Türkiye Akarsularında Su Kalitesi Gözlemleri”nden alınan veriler ve bu verilerin kullanılması ile hesaplanan Alkalinite verisi.....	28
4.3. Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince debi verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri.....	29
4.4. Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince pH verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri.....	30
4.5. Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince alkalinite verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri.....	31
4.6. Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince sülfat verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri.....	32
4.7. İstasyonların Debi Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları.....	34
4.8. İstasyonların pH Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları .....	35
4.9. İstasyonların Alkalinite Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları .....	36
4.10. İstasyonların Sülfat Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları.....	37



## 1. GİRİŞ

### 1.1. Su Kirliliği

Su kirliliği, kaynak suyu veya akarsu, göl, deniz gibi bir doğal suyun fiziksel, kimyasal, biyolojik veya radyoaktif katkılarla etkilenmesidir. Suyun kirlenmesiyle su kalitesi bozulur, insan ve hayvan sağlığı ve bitki büyümesi için bir tehdit unsuru haline gelir. Su ortamına, insanlar tarafından madde ya da enerji aktarımıyla su kirlenir. Örneğin hava kirlenmesi sonucu, asit yağmurları dolaylı olarak suyu ve toprağı kirletmektedir. Suyun kirlenmesinde en önemli etkenlerden biri suyun çözücü özelliğidir. Su iyonik maddeleri ve şeker, üre, alkol gibi organik maddeleri kolayca çözerken; yağları, hidrokarbonları ve bazı tuzları çözmez. Yağmur suları, atmosferdeki gazlardan başka havadaki toz ve diğer maddeleri çözmesi sonucu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi katyonları ve  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  anyonlarını da içerir. Yeraltı ve kaynak suları ise jeolojik ve kimyasal yapıya göre bu katyon ve anyonlara ek olarak daha birçok madde içerebilir. Suların içerdikleri yabancı madde ve safsızlıklar fiziksel, kimyasal (anorganik ve organik) ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir. Doğal sularda bulunan  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi anyonlar anorganik kimyasal kirlilik olarak sınıflandırılabilirler. Bu anyonların yanı sıra  $\text{Cl}^-$  anyonu ile  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi katyonlar da bulunur ve bunlar önemli bir kirliliğe neden olmazlar [1].

Anorganik kirlilik nedeni olan  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonları doğal sularda alkaliniteye katkıda bulunan başlıca bileşenlerdir.  $\text{SO}_4^{2-}$  ise daha çok asit yağmurları sonucunda doğal sularda görülebilen bir iyonudur. Bu iyonların doğal sularda uğrayacağı tepkimeler, suyun hidrojen iyonu derişimini dolayısıyla pH'ını da büyük ölçüde etkilemektedir [1].

Bu çalışmada, Türkiye genelindeki akarsularda alkalitenin asit yağmurlarından veya antropojenik kaynaklardan nasıl etkilendiğini tesbit etmek için debi, pH, alkalinite ve sülfat değerlerinin yıllar boyu eğilimleri incelenmiştir.

Eğilimlerin belirlenmesi için parametrik olmayan Mevsimsel Kendall Eğilim Testi kullanılmıştır.

## 1.2. Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Dünyanın çeşitli yerlerinde, akarsu ve göllerin çeşitli su kalitesi bileşenlerinin eğilimlerini tespit etmek ve izlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda eğilim analizi olarak Mevsimsel Kendall Testi kullanılmıştır. Bu çalışmaların birkaçı aşağıda özetlenmiştir.

Vermont Çevre Koruma Birimi (DEC) adına John L. STODDARD ve James H. KELLOGG'un yapmış olduğu çalışmada 1980 – 1990 arasında Vermont'ta düşük iyonik güçlü göllerin kimyasını monitorlamış ve mevsimsel Kendall testinin kalibre edilmiş bir versiyonunu kullanarak göllerin asit/ baz durumlarını karakterize etmiş, göllerin uzun dönemli eğilimlerini saptamışlardır. 24 göl, yılda dört kez; asit nötralizasyon kapasitesi (ANC), pH, renk, iletkenlik ve önemli tüm iyonlar için örneklenmiştir. Göllerin çoğunda  $SO_4^{2-}$  ve baz katyon derişimlerinde önemli azalmalar gözlenirken, birkaçında pH veya ANC'de artış yönünde önemli değişmeler olduğu görülmüştür [2].

C.D. EVANS ve A. JENKINS'in yaptıkları çalışmada Güney Pennines'deki 8 rezervuardan 1988-1998 ve 1980-1998 dönemlerini kapsayacak şekilde elde edilen verilerin Mevsimsel Kendall testi kullanılarak zamansal eğilimleri saptanmıştır. 8 rezervuarın 7'sinde pH'da yükselen eğilimler gözlenmiştir. Bölgedeki pH artışının  $SO_4^{2-}$  derişimlerine bağlı olduğu gösterilmiştir. Çalışmadan önceki tarihlerde yüksek derecede asitli özellik göstermiş bölge için, çalışma süresince birçok yüzey suyu asidik kalsa bile pH'ın açıkça arttığı gözlenmiştir [3].

Avis D. NEWELL ve Brit Lisa SKJELKVALE'nin yapmış oldukları çalışmada Avrupa ve Kuzey Amerika'da yüzey suyu kalitesinde uzun süreli değişikliklerin bölgesel örneklerini incelemek ve bu değişiklikleri eğilimlerle

testi kullanılmıştır. Bu çalışmada pH, Alkalinite,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $NH_4^+$  daki eğilimler incelenmiştir. Hollanda ve Norveç'in tamamında, Kuzey Amerika'da, Ontario, Kanada'da Newyork'un Adirondack ve Catskill Dağlarında yüzey suyundaki  $SO_4^{2-}$  derişimlerinin azaldığı gözlenmiştir. pH için Norveç'de, İsveç'de ve Kuzey Amerika'da azalma eğilimleri gözlenirken Federal Almanya Cumhuriyeti, Hollanda ve Kanada'da artma eğilimleri mevcuttur. Alkalinite Kuzey Amerika, Danimarka ve Norveç'deki iki bölge dışında artan eğilimler gözlenmiştir [4].

Charles T. DRISCOLL ve Richard Van DREASON, yaptıkları çalışmada asidik kalıntılar tarafından asidifikasyona uğrayan yüzey sularının iyileştirilmesiyle ilgilenmişlerdir. 17 Adirondack Gölü'nün su kalitesindeki değişiklikleri değerlendirmek için 1982'de Adirondack Uzun Dönemli Monitorlama (ALTM) Programı kurulmuştur. Bu göller için uzun dönemli eğilimlerin analizleri pH, ANC,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , Cl,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  ve çözülmüş organik karbon için Mevsimsel Kendall Testi ile yapılmıştır. Gölden göle, ANC'deki çeşitlilik, drenaj sularında  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  gibi bazik katyonların temininde büyük ölçüde farklılığa neden olmuştur. ALTM gölleri ANC'de mevsimsel değişiklikler sergilemektedir. Genelde taban akış periyotları boyunca yaklaşık 100  $\mu eq / L$  ANC'li Adirondack Gölleri, yüksek akış periyotları süresince ANC'de 0  $\mu eq / L$ 'ye kadar bir azalma sergilemiştir. Birleşik Devletlerin doğusundaki göllerin çoğunda  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_2$  emisyonlarının çökmesinden dolayı azalma eğilimi göstermiştir. pH için sadece 1 gölde azalma eğilimi gözlenmiştir. ANC de 5 gölde azalma eğilimi göstermiştir [5].

Katherine E. WEBSTER, Patrick L. BREZONIK ve Bruce J. HOLDHUSEN'in yapmış oldukları çalışmada Orta Batının üst bölgesinde bulunan 28 gölün asit duyarlılığını temsilen zamansal eğilimler gösterilmiştir. Göller 1983 – 1989 arasında yılda 3 kere örneklenmiştir.  $SO_4^{2-}$ , ANC, pH,  $[Ca^+ + Mg^+]$ , çözülmüş organik karbon verilerinin zamansal eğilimleri için mevsimsel Kendall testi kullanılmıştır.  $SO_4^{2-}$  kalıntısında bölgesel çöküşe uygun olarak 8 gölde negatif yönde eğilim sergilenmiştir. Bu göllerin 1'inde pH ve

ANC'de artma gözlenirken, 1 gölde de ANC'de negatif eğilim saptanmıştır. Bunun dışında 5 göl daha ANC'de azalma eğilimi göstermiş fakat bunların genel olarak  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  azalması ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. pH ise 5 gölde artma eğilimi, 2 gölde azalma eğilimi göstermiştir. Göllerin 8'inde hiçbir parametre için eğilim gözlenmemiştir [6].

David W. CLOW ve M. Alisa MAST'ın yapmış oldukları çalışmada, Kuzeybatı Birleşik Devletlerdeki ırmakları besleyen 5 kaynak havzasından 1968-1996 su yıllarını kapsayan akarsu verileri ve bu kaynak havzalarına yakın 8 çökeltme monitorlama alanından 1984-1996 su yıllarını kapsayan çökeltme verileri incelenmiştir. Bu veriler, onların atmosferik çökeltmedeki değişiklikler ile ilişkisini araştırmak için parametrik olmayan mevsimsel Kendall testi ile analiz edilmiştir. 1968-1996 boyunca 5 havzanın 3'ünde  $SO_4^{2-}$  derişimleri azalmış ve 1984-1996 çökeltme verilerinin hepsi periyodun ikinci yarısından sonra  $SO_4^{2-}$  da aşağı doğru eğilimler sergilemiştir. Akarsudaki  $SO_4^{2-}$  eğilimlerinin alt bölgede yaygın olmasına karşın alkalinitedeki artmaların yaygın olmayışı, akarsuda pH'ın ve asit nötralizasyon kapasitesinin artışlarının toprak tabanı – doygunluk seviyesini daha yükseğe çıkarmasına neden olmuştur [7].

Mark D. MATTSON ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada Massachusettes'de 330 nehirde asidifikasyondaki iyileşmeyi takip etmek için su kalitesinin 10 yıllık incelemesini gerçekleştirmişlerdir. pH, asit nötralizasyon kapasitesi (ANC) ve temel inorganik iyonları içeren su kalitesi bileşenlerindeki eğilimin tesbit edilmesi için parametrik olmayan Kendall eğilim testi kullanılmıştır. Ham verilerdeki eğilim analizleri, pH ve ANC'nin her ikisinin de arttığını göstermiştir. Nehrin çıkışındaki değişiklikler için eğilimsizlikten sonra, nehirlerde asidifikasyonun pH ve ANC için sırasıyla +0,021 pH birimi / yıl ve +2,4  $\mu\text{eq} / \text{L} / \text{yıl}$ 'lık bir hızda iyileştiği tahmin edilmiştir. Bu eğilimler, baz katyonu eğilimleri ile karşılaştırıldığında, sülfatta -1.8  $\mu\text{eq} / \text{L} / \text{yıl}$ 'lık bir çökmeyle bağlantılı görülmektedir. Eğilimler mevsimler arasında veya bölgeler arasında homojen değildir. Düşük ANC sistemlerinin asit veya baz girişlerindeki değişikliklere en duyarlı sistem olduğu varsayılırken, ANC'deki değişikliğin en

büyük oranlarının yüksek ANC sistemleriyle ilişkili olduğu bulunmuştur. pH'daki en büyük artışlar beklenildiği gibi düşük ANC'li nehirlerde görülmüştür [8].

Avis D. NEWELL, çalışmasında Birleşik Devletler'in 6 bölgesinde yüzey sular için asit – baz kimyasında zámansal eğilimleri kaydetmiştir. Bu bölgelerdeki göller ve nehirler düşük ANC'li, seyreltik sistemlerdir ve aside duyarlı sucul kaynakları temsil edecek şekilde seçilmiştir. Mevsimsel Kendall testi kullanılarak gözlenen eğilimler; Mississippi Nehri'nin doğu bölgelerindeki nehir ve göllerde  $SO_4^{2-}$  derişimlerinin azalması ve her ikisi de New York'un batısındaki Adirondack Gölü ve Catskill Nehrinde  $NO_3^-$  derişimlerinin artmasıdır. Bütün bölgelerdeki eğilim sonuçlarının diğer faktörlerle ilişkisi, çökelme hacminde eğilimlerin incelenen eğilim örnekleri ile yüksek oranda ilişkili olduğunu göstermiştir. Yüzey suyu eğilim sonuçlarındaki üç belirgin örneğin, seyreltme, iyileşme ve asidifikasyona bağlı olduğu saptanmıştır [9].

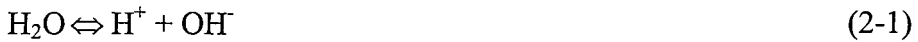
## 2. DOĞAL SU SİSTEMLERİNDE pH, ALKALİNİTE VE SÜLFAT

### 2.1. pH

pH bir çözeltinin asit veya baz olma özelliğinin şiddetini gösteren bir terim olup çözeltideki hidrojen iyonu derişimini ve aktivitesini göstermektedir. pH çevre mühendisliğı uygulamalarının her safhası için oldukça önemli bir terimdir. Su temini konularında, kimyasal koagülasyon, dezenfeksiyon, su yumuşatma ve korozyon kontrolünde hesaplanması gereklidir. Biyolojik süreçler kullanılarak yapılan atıksu arıtma sistemlerinde de özel organizmaların gerektirdiğı uygun bir aralık içinde tutulmalıdır. Atıksu koagülasyonunda ve çamur susuzlaştırmada kullanılan kimyasal süreçler de pH'ın sınırlı seviyeler içinde kontrol edilmesini gerektirir [10,11].

#### 2.1.1. Hidrojen iyonu derişiminin hesaplanması

Elektrokimyasal yöntemler yardımıyla yapılan analizler sonucunda, saf suyun  $H^+$  iyonu derişiminin  $OH^-$  iyonu derişimine eşit olduğu ve  $10^{-7}$  mol/L olduğu görülmüştür. Su iyonlarına parçalandığında  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonu verecektir.



Denge bağıntısına göre suyun ayrışma sabiti K aşağıdaki formülasyonla hesaplanabilir.

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (2-2)$$

Burada su derişimi oldukça fazla olduğu ve iyonlaşmadan çok az etkilendiğı için, sabit olarak (=1) alınır ve eşitlik şu şekilde dönüşür.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad (2-3)$$

$K_w$ , suyun iyon üretimi veya iyonlaşma sabiti olarak bilinmektedir ve  $25^{\circ}\text{C}$  de saf su için  $K_w = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$  dür [10].

Suya bir asit eklendiğinde, sudaki iyonlar ve hidrojen iyonu derişimi artar; hidroksil iyonu derişimi ise iyonlaşma sabitine uygun olarak azalır. Tam tersine suya bir baz eklendiğinde de hidrojen iyonu azalacak, hidroksil iyonu artacaktır. Hidrojen iyonu ile hidroksil iyonu derişimleri hiçbir zaman sıfıra düşmez [11].

pH, hidrojen iyonları derişimlerinin negatif logaritmaları alınarak bulunabilir. pH'ın hesaplanması için aşağıdaki denklemler kullanılabilir [10].

$$pH = -\log[H^+] \quad (2-4)$$

veya

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (2-5)$$

Saf su için  $25^{\circ}\text{C}$ 'de "pH + pOH" her zaman 14'e eşittir.  $0 < \text{pH} < 7$  aralığı çözeltinin asidik,  $7 < \text{pH} < 14$  aralığı ise çözeltinin bazik özellikte olduğunu gösterir. pH, derişimin değil, iyon aktivitesinin bir ölçüsüdür ve tek başına toplam alkaliniteyi veya toplam asiditeyi ölçmez. Bazı durumlarda, çözeltinin pOH değeri veya OH<sup>-</sup> derişimi de önemli olabilir. pH'ı bilinen bir çözeltinin H<sup>+</sup> iyonu ve OH<sup>-</sup> iyonu derişimleri aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [10-12].

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (2-6)$$

ve

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (2-7)$$

Burada  $K_w$  iyonlaşma sabiti  $25^{\circ}\text{C}$ 'de  $10^{-14}$ 'e eşit olan, sıcaklığa bağlı bir değişkendir. Aşağıdaki eşitlikten yararlanarak çözeltinin verilen sıcaklığı için  $K_w$  hesabı yapılabilir.

$$K_w = 10^{\left[35,3944 - 0,00835 T_K - \left(\frac{5242,4}{T_K}\right) - 11,826 \log(T_K)\right]} \quad (2-8)$$

Bu eşitlikteki  $T_K$ , çözeltinin verilen sıcaklığının Kelvin cinsinden değeridir [10].

## 2.2. Alkalinite

Alkalinite doğal ve kirletilmiş suların önemli karakteristiklerindedir ve bir suyun alkalitesi asitleri nötralize etme kapasitesi olarak tanımlanır. Asit-baz titrasyonundaki son nokta ayırımında değerlendirilen alkalinite, suyun tamponlama kapasitesinin de bir ölçüsüdür [13]. Doğal suların alkalitesi başlıca zayıf asit tuzlarından kaynaklanır. Zayıf ya da güçlü bazlar da alkaliniteye katkıda bulunabilirler. Bikarbonatlar alkalitenin en önemli bileşenleridir ve karbondioksit ile topraktaki bazik maddelerin etkileşmesi sonucu oluşarak suya geçerler. Doğal sularda ayrıca boratlar, silikatlar ve fosfatlar gibi zayıf asit tuzları da az miktarda bulunabilir. Bunların yanı sıra biyolojik parçalanmaya dayanıklı olan humik asit gibi bazı çok rastlanılan organik asit tuzları da hidrolize olarak alkaliniteye katkıda bulunabilirler. Kirletilmiş ve anaerobik sularda, anaerobik parçalanmayla oluşan propiyonik, asetik ve hidrosülfürik asitler de alkaliniteye katkıda bulunurlar. Bunlardan başka toplam alkaliniteye katkıda bulunabilen başka bileşenler de amonyum iyonu ve hidroksitlerdir [11,14].

Alkaliniteye katkıda bulunabilen birçok maddenin var olmasına rağmen; doğal sularda alkalitenin önemli kısmını, pH değerlerinin yüksek oluşuna göre gruplandırıldığında, hidroksitler, karbonatlar ve bikarbonatlar oluşturur. Pratikte doğal sularda yapılan uygulamalarda diğer maddelerden ileri gelen alkalitenin önemli olmadığı kabul edilir ve ihmal edilebilir [14].



Doğal sular, önemli oranlarda karbonat ve hidroksit alkalinitesi içerebilirler. Bu duruma özellikle yosunların ürettiği yüzeysel sularda rastlamak mümkündür. Yosunlar sudaki serbest veya iyonize olmuş karbondioksiti alırlar ve bu işlem sonunda suyun pH'sı 9-10'a kadar yükselir. Kazan suları da özellikle karbonat ve hidroksit alkalinitesi içerirler. Kimyasal olarak arıtılmış sular, özellikle de kireç veya kireç-soda süreçleri ile yumuşatılmış sular da büyük miktarlarda karbonat ve hidroksit iyonları içerir [11,14].

### 2.2.1. Alkalinitenin tayini

Alkalinite hacimsel olarak N/50 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile incelenen örneğin titrasyonunda harcanan hacimle ölçülür. Başlangıç pH'ları 8,3'den yüksek olan numuneler için titrasyon iki kademede yapılır. Birinci kademede titrasyon pH 8,3'ün altına düşene kadar yürütülür. pH 8,3'e gelene kadar karbonat iyonları bikarbonata dönüştürülür. Bu noktada indikatör olarak ortama eklenen fenolftalein pembeden renksiz hale dönüşür. pH 8,3'de ilk dönüm noktası oluşur. Bu dönüm noktasına kadar ölçülen alkalinite, fenolftalein alkalinitesidir. İkinci kademede ise pH 8,3'ün altında bikarbonat iyonları asit ile tepkimeye girer ve karbonik aside dönüştürülür. Bu kademede de indikatör olarak eklenen metil oranjinin son dönüm noktasına karşı gelen pH 4,5'e kadar titrasyona devam edilir. pH 4,5'e düştüğünde tepkime tamamlanır. Bu da metil oranjin alkalinitesi olarak tanımlanır. Numunenin pH'ı 8,3'den düşük olduğunda ise pH 4,5'e kadar bir tek titrasyon yeterlidir [14].

Hidroksit, karbonat ve bikarbonat ile tepkimeye girmek üzere gerekli asit miktarı toplam alkaliniteyi ifade eder. Toplam alkalinite tayininde, stokiyometrik dönüm noktasındaki pH, numunede orijinal olarak mevcut karbonat alkalinitesinin miktarı ile ilişkilidir [14].

İlk kademe için dönüm noktası olarak seçilen pH 8,3'te asit ilavesi ile aşağıdaki tepkimeye göre karbonat iyonları, bikarbonat iyonlarına dönüştürülür.



İkinci kademe titrasyonda, pH 4,5 dönüm noktasında aşağıdaki tepkime uyarınca bikarbonat, karbonik asite dönüştürülür.

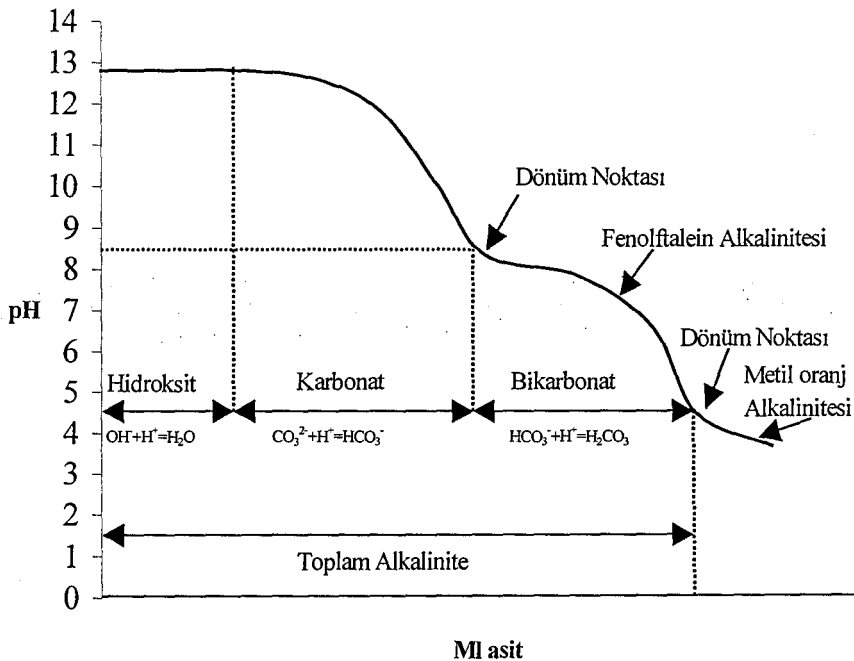


Titrasyon için tam dönüm noktası numunelerdeki başlangıç bikarbonat iyonu derişimine bağı olacaktır. Her iki titrasyonun dönüm noktaları;

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w - pK_B - \log C) \quad (2-11)$$

gereğince hesaplanabilecek pH değerlerinde olur [13]. Burada C, çözeltideki asitin derişimidir.  $K_B$ ,  $K_w / K_A$ 'ya eşittir.  $K_A$  ise bu eşitlikte karbonik asitin ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) iyonlaşma sabitidir [11].

Alkalinite tayinlerinde, gerçek stokiyometrik dönüm noktası, en iyi elektrometrik titrasyon vasıtası ile belirlenebilir. Hidroksit + Karbonat karışımı içeren suların sülfürik asit ile titrasyonunda elde edilen titrasyon eğrisi Şekil 2.1'de verilmiştir [14].



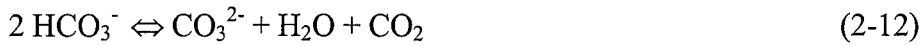
Şekil 2.1. Hidroksit-karbonat karışımı alkalinite için titrasyon eğrisi [14]

### 2.2.2. Alkalinitenin kaynakları

Yüzeyde veya yeraltısuyunda alkalinite üretimine neden olan CO<sub>2</sub> türlerinin temel kaynağı, atmosferdeki CO<sub>2</sub> gazı, toprakta veya yer yüzeyi ile su tablası arasında doymamış tabaka suyunda bulunan atmosferik gazlardır. Atmosferin CO<sub>2</sub> içeriği yaklaşık %0,03'dür. Toprak tabakası ve doymamış tabakada bulunan hava, CO<sub>2</sub>'ce genellikle bitkilerin solunumu ve organik maddenin yükseltgenmesi ile zenginleşebilir.

Bazı doğal sistemlerde, atmosferik veya toprak tabakası CO<sub>2</sub>'inin çözülmesinden başka CO<sub>2</sub> kaynakları da olabilir. Olası temel yerel kaynaklar, biyolojik olarak sülfat indirgenmesi ve karbonat kayalarının başkalaşmasını içerir. Asetatın ve diğer kısa zincirli alifatik asitlerin dekarboksilasyonu da bazı sularda önemli CO<sub>2</sub> kaynağıdır [13].

Yosun üremesinin fazla olduğu yüzeysel sularda suyun pH'ı 9-10'a kadar yükselebilir. Yosunlar fotosentez yaparken karbondioksiti kullanırlar. CO<sub>2</sub>'i azalan suyun pH'ı artar. pH yükseldikçe alkalinite şekilleri değişir. Bunun sonucu olarak Yosunlar büyümeleri için gerekli CO<sub>2</sub>'i, bikarbonatlar ve karbonatlardan aşağıdaki tepkimelere göre alabilirler [14].



Yosunlar ortamdaki CO<sub>2</sub>'i tükettikçe, alkalinite bikarbonattan, karbonata ve sonra hidroksite doğru şekil değiştirir. Bu değişimler sırasında toplam alkalinite değişmez, sabit kalır. Yosunlar, CO<sub>2</sub>'i suyun pH'ı 10-11'e ulaşana kadar tüketmeye devam eder. Karanlıkta ise, solunum yaptıkları için CO<sub>2</sub> üretirler ve pH'ın azalmasına neden olurlar [14].

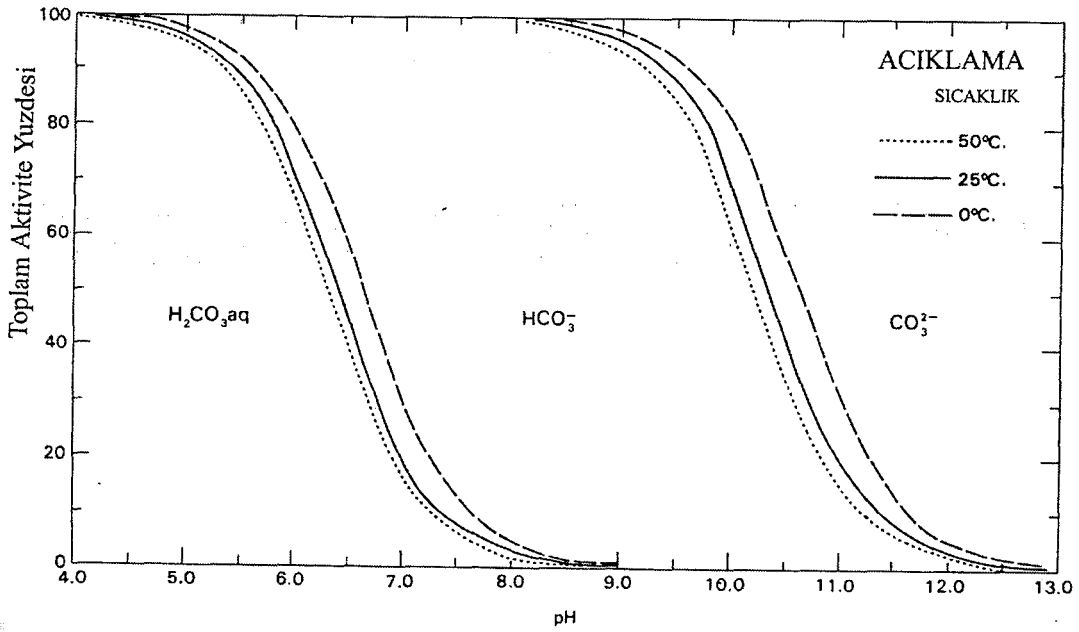
CO<sub>2</sub>'in atmosfer ve biyosfer arasındaki dönüşüm hızları araştırıldığında atmosfer ile okyanus arasındaki CO<sub>2</sub>'in dönüşüm hızının, karışım hızına bağlı olduğu görülmüş fakat atmosferik CO<sub>2</sub> derişimi kontrolünde okyanusun rolü tamamen nicelendirilememiştir.[13]

İnsanların da karbon döngüsüne etkisi önemlidir. Fosil yakıt tüketiminin bir sonucu olarak atmosferdeki CO<sub>2</sub> derişimleri zamanla artmaktadır [13].

CO<sub>2</sub> türlerinin doğal suların pH'sını kontrol eden tepkimelerde önemli bir rolü vardır. CO<sub>2</sub>(aq), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> türlerine bağlı alkalinite ve OH<sup>-</sup> ve H<sup>+</sup> türlerine doğrudan bağlı pH arasındaki tepkimeler oldukça hızlıdır. Atmosferik CO<sub>2</sub> ve çözelti türleri arasındaki dengenin hızı daha yavaştır ve atmosfere açık su kütleleri her zaman dengede olmayabilir. Çözölmüş CO<sub>2</sub>'in yalnızca yaklaşık %0,01'lik bir kısmı H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'e dönüşür. Çözölmüş CO<sub>2</sub> türleri ve pH arasındaki ilişki Şekil 2.2'deki CO<sub>2</sub> türleri dağılım diyagramında özetlenmiştir. Grafik, 1 atm. basınçta 0-50<sup>0</sup>C arasındaki sıcaklığın etkisini gösterir. Grafikteki çizgiler; Eşitlik (2-14) ve (2-15)'de gösterilen denge ifadeleri ayırımından hesaplanmıştır. Karbonatın titrasyon son noktası genel olarak pH 8,3'de gerçekleşir. Genel olarak karbonat derişimleri bikarbonat derişimlerine göre küçükse, karbonat değeri titrasyon ile ölçölebilen denge eşitliklerinden hesaplanabilir [13].

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (2-14)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (2-15)$$



Şekil 2.2. pH'nın bir fonksiyonu olarak çeşitli sıcaklıklar ve 1 atm basınçta çözülmüş CO<sub>2</sub> türlerinin aktivite yüzdeleri [13]

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oranının değeri sıcaklık ve iyonik güç ile değişir. Çeşitli sıcaklıklar için  $K_1$  ve  $K_2$  değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [13].

Çizelge 2.1. CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> sisteminde 0<sup>o</sup> – 50<sup>o</sup>C arasındaki sıcaklıklar için denge sabitleri (iyonik güç =0) [13]

T (°C)	Log K <sub>H2O</sub> 1	Log K <sub>h</sub> 2	Log K <sub>1</sub> 3	Log K <sub>2</sub> 4	Log K <sub>S</sub> 5
0	-14,955	-1,114	-6,579	-10,625	2,274
10	-14,534	-1,270	-6,464	-10,490	2,131
20	-14,161	-1,406	-6,381	-10,377	1,983
30	-13,833	-1,521	-6,327	-10,290	1,837
40	-13,533	-1,620	-6,298	-10,220	1,685
50	-13,263	-1,705	-6,285	-10,172	1,537

- Suyun ayrışması :  $K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$
- Suda CO<sub>2</sub>'in çözülmesi için Henry Yasası Sabiti :  $K_h = [H_2CO_3]/P_{CO_2}$
- Karbonik asit için ilk ayrışma sabiti :  $K_1 = [HCO_3^-][H^+]/[H_2CO_3]$
- Karbonik asit için ikinci ayrışma sabiti :  $K_2 = [CO_3^{2-}][H^+]/[HCO_3^-]$
- Kalsit için çözünürlük sabiti :  $K_1 = [Ca^{2+}][HCO_3^-]/[H^+]$

### 2.2.3. Doğal sularda pH ve alkalinite ilişkisi

pH ve alkalinite, asit yağmurları nedeniyle giderek önem kazanmıştır. Doğal sularda karbondioksit, alkalinite ve pH arasında doğrudan bir ilişki vardır. Ortamdaki karbondioksitin tüketilmesi sonucu, alkalinite bikarbonattan karbonata sonra da hidroksite doğru şekil değiştirirken suyun pH'sı artar. Karbondioksit ve alkalinitenin üç şekli arasında bir denge söz konusudur. Sistemin herhangi bir elemanındaki değişim dengeyi kaydıracak ve diğer elemanların derişimlerini değiştirecektir, dolayısıyla sistemin pH'sı değişecektir. Seyreltik sistemlerde organik asitler ve diğer karbonat içermeyen zayıf asitler de pH'ı etkileyen faktörler ve alkalinitenin azalmasının diğer kaynakları arasındadır [14,15]. Alkalinite, stokiyometrik eşitliklerde  $H^+$  veya  $OH^-$  veren veya tüketen bütün süreçlerden etkilenmektedir. Bu süreçler ve alkalinitenin nasıl etkilendiği Çizelge 2.2'de verilmiştir [16].

Çizelge 2.2. Alkaliniteyi etkileyen süreçler [16]

Süreç	Alkalinite Değişimi
Fotosentez ve solunum	Değişmez
Nitrifikasyon	Azalıır
Denitrifikasyon	Artar
Sülfür yükseltgenmesi	Azalıır
Sülfat indirgenmesi	Artar
$CaCO_3$ çözülmesi	Artar
Çözölmüş demir iyonu veya demir oksitlerin oksitlenmesi	Azalıır

### 2.2.4. Karbonat alkalinite sistemi

Karbonat sistemi nehirler, göller ve haliçlerde önemlidir.  $CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$  dengesi sucul çevrelerde başlıca tampon sistemidir. Bu denge, pH ile sistemin biyolojik ve kimyasal bileşenlerini etkileyebilir.

Yosunlar fotosentez boyunca karbon kaynağı olarak  $CO_2$  kullandığı için, bu, alkalinite düşük ve diğer besinler yüksek olduğu zaman büyüme hızını azaltabilen

bir besin kaynağıdır. CO<sub>2</sub>'in yosunların fotosentezi ile tüketildiği ve solunumu ile üretilir.

CO<sub>2</sub> türleri, yüzeydeki yeniden havalandırma, solunum, boşaltım, yosunsal bırakımlar ve organik çürüme tepkimelerini içeren önemli süreçlerin çoğunda bulunmaktadır. Bununla beraber doğal sularda çözülmüş CO<sub>2</sub>, su ile birleşerek bikarbonat iyonunu; bikarbonat iyonu da karbonat ve hidrojen iyonunu oluşturur. Bu tepkimeler diğer biyolojik ve kimyasal süreçlerle karşılaştırıldığında daha hızlı meydana geldiği için çözülmüş karbon CO<sub>2</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 'ın toplamı olarak ifade edilir ve toplam inorganik karbon (TIC) olarak gösterilir.

Çözülmüş inorganik karbon çeşitli kaynaklardan elde edilir. Bunlar, CO<sub>2</sub> soğurulmasını; balıklar, zooplankton, bentik hayvanların solunumunu ve salgılarının çözülmesini; kalıntı ve çökelti formundaki organik maddenin çürümesini; ve atık su BOI'sini içerir. Çözülmüş inorganik karbonu azaltan tek faktör ise; yosunların fotosentez boyunca gerçekleştirdiği asimilasyondur [15].

Kavramsal olarak, toplam inorganik karbon (TIC) için kütle denkliği Eşitlik (2-16)'da açıklanır [15].

$$\begin{aligned}
 \text{TIC'larda değişme} &= \text{çökelti çürümesi} + \text{kalıntı çürümesi} \\
 &+ \text{balık solunumu} + \text{bentik solunum} \\
 &+ \text{zooplankton solunumu} + \text{yosun solunumu} \\
 &+ \text{balık salgısı} + \text{zooplankton salgısı} \\
 &+ \text{bentik hayvan salgısı} - \text{yosun asimilasyonu} \\
 &+ \text{BOI çürümesi} + \text{CO}_2 \text{ soğurulması} \quad (2-16)
 \end{aligned}$$

Eşitlik (2-16) sucul bir sistemde TIC hareketinin (deviniminin) tam bir şeklini vermektedir. Girdiler ve çıktılar da TIC'dan daha ziyade uygun stokiyometrik değişimler ile CO<sub>2</sub>'e bağlıdır.

Atmosferik kaynaklardan ileri gelen CO<sub>2</sub> soğurulması oksijene benzer bir yolla yapılmaktadır. Soğurulma yalnızca su kütlesinin yüzeyinde oluşur ve CO<sub>2</sub> doygunluk seviyesinin bir fonksiyonudur.

Doygunluk derişimi CO<sub>2doygun</sub>'u hesaplamak için Henry Yasası sabiti (K<sub>H</sub>) kullanılır.

$$CO_{2doygun} = K_H \cdot pCO_2 \quad (2-17)$$

Burada pCO<sub>2</sub> atmosferdeki CO<sub>2</sub>'in kısmi basıncıdır ve genel olarak 0,00033 atmosfer kullanılır. K<sub>H</sub> aşağıda verilmiştir.

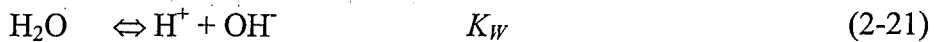
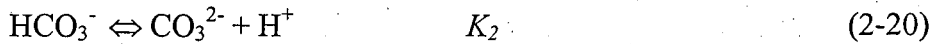
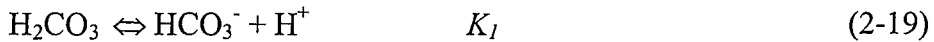
$$K_H = M_{CO_2} \cdot 10^{\left[ \frac{2385,73}{T_K} - 14,0184 + 0,0152642 \cdot T_K \right]} \quad (2-18)$$

$$M_{CO_2} = 44,000 \text{ mg/mol CO}_2$$

$$T_K = (\text{Kelvin} = 273,15 + ^\circ\text{C}) \text{ deki sıcaklık}$$

$$K_H = \text{Henry Yasası Sabiti, mg/L.atm}$$

Toplam İnorganik Karbonun Eşitlik (2-16)'daki kütle denkleğine bağlı olarak hesaplanmasından sonra, çözülmüş CO<sub>2</sub> derişimi aşağıdaki tepkimelerin denge sabitlerinden elde edilen ilişki kullanılarak hesaplanabilir [15].



Burada K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> ve K<sub>W</sub> denge sabitlerinin tanımlanması sırasıyla Eşitlik (2-14), (2-15) ve (2-3)'de gösterilmiştir.



Karbonik asit için birinci denge sabiti  $K_1$ , karbonik asit için ikinci denge sabiti  $K_2$  ve  $25^0\text{C}$ 'de suyun iyonlaşma sabiti  $K_W$  denge sabitlerinin sıcaklık ile değişimi aşağıdaki ilişkilere dayandırılmıştır [15].

$$K_1 = 10^{\left[14,8435 - 0,032786 T_K - \left(\frac{3404,71}{T_K}\right)\right]} \quad (2-22)$$

$$K_2 = 10^{\left[6,498 - 0,02379 T_K - \left(\frac{2902,39}{T_K}\right)\right]} \quad (2-23)$$

$$K_W = 10^{\left[35,3944 - 0,00835 T_K - \left(\frac{5242,4}{T_K}\right) - 11,826 \log(T_K)\right]} \quad (2-24)$$

Burada  $T_K$ , verilen sıcaklığın Kelvin cinsinden değeridir.

Karbonat sisteminde alkalinite, kütle denkliği eşitliğine bağlı olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$\text{Alkalinite} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2-25)$$

Sucul sistemlerde diğer süreçler de alkaliniteyi etkileyebilir. Asitlerin eklenmesi ve nitrifikasyon alkaliniteyi azaltırken, denitrifikasyon alkalinitenin artmasına neden olur. Amonyak derişimleri fazla olan evsel atıksuları kabul eden sularda nitrifikasyon alkaliniteyi çok önemli derecede etkileyebilir ve amonyağın yükseltgenmesi, amonyağın 2 katı kadar asit ( $\text{H}^+$ ) eşdeğeri üretir.

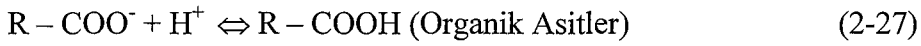
Ötrofik sularda aynı şekilde, denitrifikasyon, bitki hücreleri ile emilen nitratın eşitliği başına yaklaşık 1 birim ( $\text{OH}^-$ ) üretilmesi ile alkaliniteyi arttırabilir [15].

Önce (2-16) ve (2-25)'deki kütle denklığı eşitlikleri kullanılarak toplam inorganik karbon ve alkalinite belirlenirken, hidrojen iyonu derişimi aşağıdaki ilişkinin deneme ve yanılma yöntemi ile hesaplanabilir [15].

$$Alkalinite = [TIC] \frac{1 + \frac{2K_2}{[H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} + \frac{K_{W-S}}{[H^+]} - [H^+] \quad (2-26)$$

### 2.2.5. Alkalinitenin diğer bileşenleri

Eşitlik (2-25)'deki kütle denklığı, birkaç  $H^+$  iyonu nötrale edicisini göz ardı etmiştir. Çok düşük alkaliniteli sularda, neredeyse, bu ihmal edilen  $H^+$  iyon tutucuları Eşitlik (2-27) örneğinde gösterildiği şekilde karboksil ve fenolik hidroksil grupları gibi organik maddeler ve tek atomlu alüminyum türleri (Eşitlik (2-28)) ve bunların bileşiklerini (Eşitlik (2-29)) içerebilir [15].



Alkalinitenin diğer bileşenleri, suyun kendisiyle ilişkili olan alkaliniteyi, karbonat sistemini, tek atomlu alüminyum sistemini ve onların organik bileşiklerini ve çözülmüş organik asit anyonlarını içermektedir.

$H^+$  iyonu tutucuları ile gösterilmiş olan toplam alkalinitenin bileşenleri aşağıda verilmiştir [15].

$$Alkalinite = \boxed{Alk_{H_2O}} + \boxed{Alk_C} + \boxed{Alk_{R1} + Alk_{R2}} + \boxed{Alk_{Al} + Alk_{AlO}} \quad (2-30)$$

↓

Su

↓

Karbonat Sistemi

↓

Organik Asitler

↓

Alüminyum Sistemi

Burada;

$$\text{Alk (H}_2\text{O)} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2-31)$$

$$\text{Alk (C)} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2-32)$$

$$\text{Alk (R}_1) = [\text{H}_2\text{R}_1^-] + 2[\text{HR}_1^{2-}] + 3[\text{R}_1^{3-}] \quad (2-33)$$

$$\text{Alk (R}_2) = [\text{R}_2^-] \quad (2-34)$$

$$\text{Alk (Al)} = [\text{Al(OH)}^{2+}] + 2[\text{Al(OH)}_2^+] + 3[\text{Al(OH)}_3^0] + 4[\text{Al(OH)}_4^-] \quad (2-35)$$

$$\text{Alk (Al}_2\text{O)} = 3[\text{AlR}_1] + [\text{AlR}_2^{2+}] + 2[\text{Al(R}_2)_2^+] + 3[\text{Al(R}_2)_3] \quad (2-36)$$

Çözünmüş faz alkalinitesinin alternatif bir gösterimi, aşağıda verildiği gibi matematiksel bir eşitliktir.

$$\text{Alkalinite} = \Sigma C_B - \Sigma C_A \quad (2-37)$$

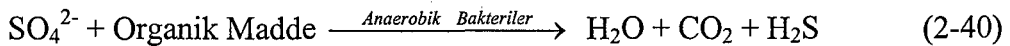
Bu eşitlikteki;  $\Sigma C_B$ , baz katyonların toplamı ve  $\Sigma C_A$ , kuvvetli asit anyonların toplamıdır [15].

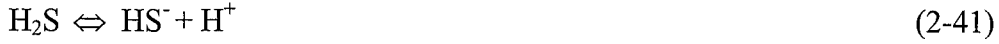
$$\Sigma C_B = 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] \quad (2-38)$$

$$\Sigma C_A = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] \quad (2-39)$$

### 2.3. Sülfat

Kükürt, bazı organik maddelerin yapısında bulunabilen, onun dışında doğal döngü içinde en çok inorganik halde yer alan bir elementtir. Kükürt, sularda az miktarda  $\text{S}^{2-}$  (sülfür) ve daha çok da  $\text{SO}_4^{2-}$  (sülfat) iyonu şeklinde bulunur. Özellikle anaerobik ayrışma sonucunda indirgenen kükürt, daha sonra kötü kokulu bir gaz olan  $\text{H}_2\text{S}$ 'e dönüşür. Aynı zamanda suda çözünmüş halde de bulunan  $\text{H}_2\text{S}$  gazı, aşağıdaki denge tepkimesine göre suyun pH'sını düşürebilir [10].





### 2.3.1. Doğal sularda sülfat kaynağı olarak kükürt kaynakları

Kükürt yaygın olarak metalik sülfürler olarak püskürük ve tortul kayalarda indirgenmiş şekilde dağılmıştır. Bu sülfürler, ekonomik değere sahip maden cevherlerini oluşturur. Sülfür minerallerinin havalanmış su ile teması halinde aşınmaya uğradığı zaman, kükürt yükseltgenerek suya sülfat iyonlarını bırakır. Bu yükseltgenme sürecinde oldukça çok miktarda hidrojen iyonu oluşmaktadır. Pirit kristalleri ( $\text{FeS}_2$ ) birçok tortul kayada bulunur ve yeraltı sularında demir iyonu ve sülfatın her ikisi için bir kaynak oluşturur. Pirit, özellikle güçlü indirgenme koşulları altında oluşan, kömür gibi biyolojik kalıntılara bağlıdır.

Piritin ve kükürtün diğer formlarının yükseltgenmesi insanların katkısıyla da olabilmektedir. Yakıtların yakılması ve maden cevherlerinin eritilmesi, doğal sular için sülfatın temel kaynaklarıdır. Organik sülfürler de doğal toprak süreçlerinde veya organik atık arıtımında oksidasyona uğrayabilir.

İndirgenmiş veya yükseltgenmiş formlardaki kükürt uçucu olabilir ve volkanik bölgelerde büyük miktarlarda serbest kalabilir. Jeotermal sularda ise genel olarak yükseltgenmiş formlarda bulunabilir. Jeotermal sistemlerde  $\text{H}_2\text{S}$ 'in  $\text{SO}_2$ 'ye dönüşmesinde bakterilerin önemi Ehrlich ve Schoen (1967) tarafından belirtilmiştir.

Sülfat, feldispat grupları içeren püskürük kayalar minerallerinde bulunur fakat en geniş ve önemli kaynağı suyun buharlaşması sonucu kalan evaporit çökeltilerdir.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  olarak gösterilen jips veya kristalizasyonunda su içermeyen anhidrit olarak kalsiyum sülfat birçok evaporit çökellerinin önemli bir kısmını oluşturur. Baryum ve stronsiyum sülfat, kalsiyum sülfattan daha az

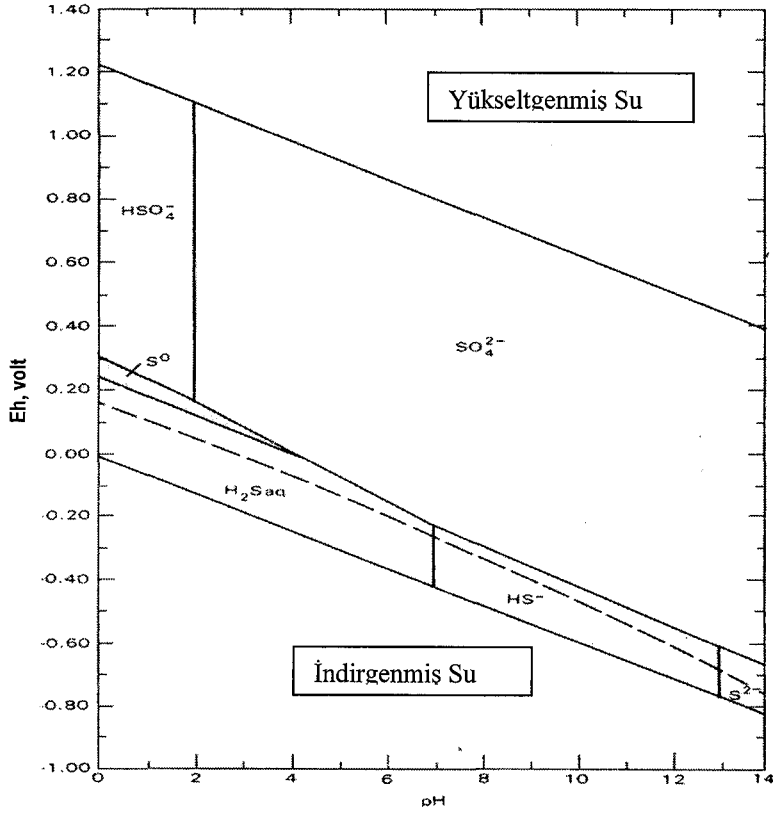
çözünür fakat oldukça seyrek. Sodyum sülfat bazı kapalı havza göllerinde oluşmaktadır.

Nehir sularında çözülmüş kükürtün başlıca doğal kaynakları, biyolojik veya biyokimyasal süreçlerden girişleri, volkanlardan girişler ve kayaç aşınmalarını içermektedir. Ek bir önemli kaynak, insan aktivitelerine bağlı olan antropojenik kaynaklardır. Bu kaynakların bazıları, kükürtün doğrudan kaçmasına katkıda bulunur ve atmosferdeki diğer kükürt dolaşımı, yağmur veya kuru çökeltme ile dünya yüzeyine geri dönebilmesidir.

Antropojenik kükürt emisyonları düşük pH'lı yağmura neden olan temel bir etkidir. Öyle ki, Kuzey Avrupa ve Birleşik Devletler ve Kanada'nın bölümlerinde birçok istenilmeyen ekolojik etkisi bulunmaktadır. Bununla beraber, yağmur, kar ve kuru çökeltme ile toprak yüzeyine gelen sülfat miktarı kesin olarak bilinmemektedir. Doğal biyolojik kaynaklardan atmosfere giren muhtemelen H<sub>2</sub>S formundaki kükürt miktarı da az derecede bilinmektedir. Kükürtün önemli değişim yeri dünya yüzeyi ile atmosfer arasında bulunmaktadır. Kaplan (1972), yılda 40 milyon ton'dan fazla kükürtün atmosfere karıştığını tahmin etmiştir. Toprak yüzeyi üzerine inen yağış miktarındaki sülfat derişimleri genel olarak 1 mg/L'yi aşmaktadır ve okyanus yakınında veya üzerinde elde edilen yağış miktarındaki 10 mg/L'lik aşırı miktarda sülfat derişimleri sık sık rapor edilmiştir [13].

### 2.3.2. Çözülmüş kükürt türleri

Sülfürik asitin ayrışması, doğal suların düşük pH seviyesinde tamamlanmaz ve bazı asitli sularda toplam sülfat derişiminin önemli bir bölümü bisülfat (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) iyonu oluşturur. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonu pH 1,99'un altında baskındır. Bir birim daha yüksek pH'da (pH: 2,99), toplam sülfatın yaklaşık %10'u bu formdadır ve pH 3,99'da bu oran yalnızca %1'dir. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> aktifliğinin hesaplanması, çözeltinin pH'ı, toplam sülfatı ve iyonik gücü biliniyorsa yapılabilir [13].



Şekil 2.3. 25<sup>0</sup>C ve 1 atm basınçta dengedeki kükürt türlerinin baskın alanları (Toplam çözünmüş kükürt aktivitesi 96mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dir. Kesikli çizgi, çözünmüş CO<sub>2</sub> türleri ile metan (CH<sub>4</sub>(aq)) arasındaki redox dengesini gösterir.) [13]

Sülfatın kendisi bir kompleks iyondur, fakat daha güçlü kompleks türleri oluşturmak için güçlü bir eğilim gösterir. Doğal su kimyasında en önemli formları NaSO<sub>4</sub> ve CaSO<sub>4</sub>'dur.

Sülfür oksitlerin, düşük pH'lı yağış miktarlarının oluşmasında temel bir etken olmasına rağmen, asidite ve sülfat derişimleri arasındaki ilişki kesin değildir.[13]

### 3. EĞİLİM ANALİZİ

#### 3.1. Mevsimsel Kendall Testi

Mevsimsel Kendall Testi, herhangi bir mevsimde ya da ayda yıllar boyu ardarda gelen değerlerin birbiriyle karşılaştırılmasına dayanmakta ve mevsimsel verilerin parametrik olmayan eğilim analizleri için kullanılmaktadır (Hirsch, 1982). Bu, çevresel zaman serilerinin mevsimselliğini hesaba katan orijinal Kendall Eğilim Testinin uyarlanmış bir şeklidir. Verinin bağımsız olduğu ve rasgele dağılmış olarak tanımlanabildiği null (sıfır) hipotez durumlarında kullanılan bir hipotez testidir. Verinin rasgele dağılmış olarak tanımlanamadığı duruma alternatif hipotezdir. Verilen mevsim/ay ( $i$ ) için test istatistiği ( $S_i$ ) aşağıdaki toplam şeklinde hesaplanmaktadır [17,18].

$$S_i = \sum_{k=1}^{n_i-1} \sum_{j=k+1}^{n_i} \text{sgn}(x_{ij} - x_{ik}) \quad (3-1)$$

Burada  $n_i$ ,  $i$  mevsimi/ayı için ardarda gelen veri sayısı,  $x$ 'ler de verilerdir.  $x_{ij} > x_{ik}$  ise  $\text{sgn}$  (işaret) fonksiyonu +1; aksi durumda -1'dir. Ve eğer verilerin her biri diğerine eşitse, yani  $x_{ij} = x_{ik}$  ise  $\text{sgn}$  (işaret) fonksiyonu 0'dır.  $S_i$  değerinin işareti  $i$  ayı için eğilimin yönünü vermektedir.

- $S_i > 0$  ise; su kalitesi parametre değerleri artmaktadır yani  $i$  ayı için eğilim artan şeklindedir.
- $S_i < 0$  ise; su kalitesi parametre değerleri azalmaktadır yani  $i$  ayı için eğilim azalan şeklindedir.
- $S_i = 0$  ise; su kalitesi parametre değerleri değişmemektedir yani  $i$  ayı için zaman serileri eğilimsizdir.

Bütün aylar için hesaplanan  $S_i$  değerlerinin toplamı ile de bütün zaman serisinin eğilimi ( $S$ ) ortaya çıkmaktadır. Toplam  $S$  ve  $S_i$  değerlerinin her biri birer

rasgele değişkendir, eğilimsiz veriler için beklenen değerleri sıfırdır.  $S_i$ 'lerin varyansı aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır [17,18].

$$Var[S_i] = \frac{n_i(n_i - 1)(2n_i + 5) - \sum t_i(t_i - 1)(2t_i + 5)}{18} \quad (3-2)$$

Bu denklemde paydaki ikinci terim birbirine eşit olan değerleri hesaba katan bir düzeltme terimidir.  $t_i$ ,  $i$  ayına ait birbirine eşit olan terimlerin sayısıdır. Toplam  $S$ 'nin varyansı ise aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir.

$$Var[S] = \sum_{i=1}^{ns} Var[S_i] + \sum_{l=1}^{ns} cov(S_i S_l) \quad i \neq l \quad (3-3)$$

Buradaki  $ns$ , aylık alt grupların sayısıdır. Bu denklemde veriler arasında serisel bir ilişki yoksa, ikinci terim sıfıra eşittir. İkinci terimdeki  $S_i$  ve  $S_l$  farklı aylar için  $S$  değerleridir. Bu durumda her bir ayın varyansı toplam varyansı verecektir. Eğer zaman serisinde serisel ilişki saptanmış ise, ikinci terimin hesaplanması gerekmektedir. Bu terimin hesaplanması Hirsch ve Slack (1984)'ın tanımladığı aşağıdaki denklemle hesaplanır [17,18].

$$cov(S_i S_l) = \frac{\left[ K_{il} + 4 \sum_{j=1}^n R_{ij} R_{lj} - n(n_i + 1)(n_l + 1) \right]}{3} \quad (3-4)$$

$R_{ij}$  ve  $R_{lj}$ , sırasıyla  $i$  ve  $j$  ayları için verilerin rankları yani sıralarıdır.  $K_{il}$  de aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$K_{il} = \sum_{i < j} \bullet \operatorname{sgn}[(x_{ji} - x_{ii})(x_{ji} - x_{il})] \quad (3-5)$$



Bütün test istatistiği olan  $S$  ve  $S_i$  değerleri kullanılarak, aşağıdaki gibi bir standart normal değişken hesaplanabilir.

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{(\text{Var}(S))^{1/2}} \Rightarrow S > 0 \\ 0 \Rightarrow S = 0 \\ \frac{S+1}{(\text{Var}(S))^{1/2}} \Rightarrow S < 0 \end{cases} \quad (3-6)$$

Bu eşitlikte  $S$ 'ye +1 ve -1 eklenmesi, bir düzeltme faktörüdür. Buradan elde edilen  $Z$  değerleri, önceden seçilmiş bir güvenilirlik değerine karşılık gelen kritik  $Z$  değerleri ile ilişkili olarak elde edilebilir.  $Z$  değeri ile  $Z_{kritik}$  değerinin karşılaştırılması sonucu hipotez kabul veya red edilir. Mevsimsel Kendall Testi bir hipotez testidir. Hipotezin güvenilirliğini kontrol etmek için p-değerleri hesaplanabilir.

$Z > Z_{kritik}$  ise veya p-değeri < güvenilirlik seviyesi (bu çalışmada bu değer bütün istatistiksel yöntemler için %95 olarak alınmıştır) ise sıfır hipotezi (eğilim yok hipotezi) red edilir ve bu durumda eğilim var demektir. p-değeri ne kadar küçükse sıfır hipotezinin red edilmesindeki hata o kadar az demektir. Bir başka deyişle p-değeri ne kadar küçükse, bir eğilimin var olma olasılığı ve bu eğilimin inandırıcılığı o kadar yüksektir [17,18].

Mevsimsel Kendall Testi, verilen bir mevsimde veya aydaki herhangi bir veri seti için, tüm veri çiftleri arasındaki eğilimlerin bulunması için kullanılır. Bu eğilimlerin medyanı alınarak o mevsim için ele alınan dönemdeki toplam eğilim belirlenir. Eğilimin birim zamanda derişimdeki değişiklik olarak ifade edilebilen bu toplam eğilim büyüklüğü Kendall-Theil Eğim Tahmini ile hesaplanabilir. Mevsimler, farklı doğrultularda eğilimler sergileyebilir. Bu eğilimlerin

heterojenliği de Chi-Square Testi (Helsel ve Hirsch, 1992; Peter, 1997) ile kontrol edilebilir.

Bu çalışmada eğilimlerin belirlenmesi ve diğer istatistiksel belirlemeler için parametrik olmayan yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler alternatif regresyona dayalı yöntemlerden daha az sayıda varsayıma dayanmaktadır. Bu yöntemlerde gerçek sayısal değerler yerine, bu değişkenlerin birbirine göre sıraları gözönüne alınmaktadır. Debi ve su kalitesi gibi oldukça çarpık dağılımlara ve aykırı değerlere sahip olan zaman serilerinin incelenmesinde bu yöntemler geniş kullanım alanı bulmaktadır [17,18].

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Türkiye akarsularında 1983 – 1994 su yıllarını kapsayan dönemde ölçülen debi, pH, alkalinite ve sülfat derişimlerinin eğilimleri istatistiksel olarak incelenmiştir. İncelemede parametrik olmayan bir yöntem olan Mevsimsel Kendall Testi kullanılmıştır. Bu uygulama sırasında gerekli olan veriler Elektrik İşleri Etüd İdaresi (EİE) Genel Müdürlüğü'nün "Türkiye Akarsularında Su Kalitesi Gözlemleri, 1996" adlı yayımından alınmıştır [19]. Türkiye'nin değişik bölgelerinden, özellikle 1983 – 1994 su yılları arasında ölçüm eksikliği en az olan istasyonların seçilmesine özen gösterilmiştir. Bazı istasyonların ölçümlerinde bir ayda iki veya daha çok ölçüm yapıldığına rastlanılmıştır. Bir ayda iki ölçüm olması durumunda parametrelerin ortalaması, daha çok ölçümle karşılaşıldığında parametrelerin medyanı alınmış ve o ay için bu değerler kullanılmıştır.

**Çizelge 4.1.** Mevsimsel Kendall Testi kullanılarak debi, pH, alkalinite ve sülfat eğilimlerinin incelenmesi için seçilen istasyonlar

Istasyon No	Havza	Nehir / Çay	Gözlem Noktası
E 210	Müteferrik Marmara Suları	Gönen Çayı	Kumköy
E 302	Susurluk Havzası	M. Kemal Paşa Çayı	Döllük
E 316	Susurluk Havzası	Simav Çayı	Yahyabey
E 518	Gediz Havzası	Gediz Nehri	Manisa Köprüsü
E 523	Gediz Havzası	Gediz Nehri	Acısu
E 701	Büyük Menderes Havzası	Çine Çayı	Kayırlı
E 812	Müteferrik Batı Akdeniz Suları	Dalaman Çayı	Akköprü
E 902	Müteferrik Orta Akdeniz Suları	Köprüçay	Beşkonak
E 1203	Sakarya Havzası	Porsuk Çayı	Beşdeğirmen
E 1218	Sakarya Havzası	Sakarya Nehri	Yenice
E 1242	Sakarya Havzası	Sakarya Nehri	Kargı
E 1243	Sakarya Havzası	Sakarya Nehri	Botbaşı
E 1334	Müteferrik Batı Karadeniz Suları	Bolu Çayı	Beşdeğirmenler
E 1401	Yeşilirmak Havzası	Kelkit Çayı	Fatlı
E 1501	Kızılırmak Havzası	Kızılırmak Nehri	Yamula
E 1503	Kızılırmak Havzası	Kızılırmak Nehri	Yahşihan
E 1714	Müteferrik Doğu Akdeniz Suları	Göksu Nehri	Karahacılı

E 2004	Ceyhan Havzası	Ceyhan Nehri	Misis
E 2006	Ceyhan Havzası	Göksun Suyu	Karaahmet
E 2102	Fırat Havzası	Murat Nehri	Palu
E 2119	Fırat Havzası	Fırat Nehri	Kemah Boğazı
E 2218	Müteferrik Doğu Karadeniz Suları	İyidere	Şimşirli
E 2232	Müteferrik Doğu Karadeniz Suları	Fırtına Deresi	Topluca
E 2323	Çoruh Havzası	Oltu Suyu	İşhan Köprüsü
E 2605	Dicle Havzası	Dicle Nehri	Diyarbakır

Çizelge 4.1’de ayrıntılarıyla verilmiş olan istasyonlar için 1983 – 1994 su yıllarını kapsayacak şekilde alınan tarih, debi, sıcaklık, pH,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  değerleri Lotus programına girilerek veri serileri oluşturulmuştur. “Türkiye Akarsularında Su Kalitesi Gözlemleri”nden alınan veriler ve bu verilerin kullanılması ile hesaplanan alkalinite verisi ve birimleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Alkalinitenin hesaplanmasında; Eşitlik (2-25)’de verilen formülasyona uygun olarak Çizelge 4.2’de de gösterildiği gibi pH,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{HCO}_3^-$  değerlerinden yararlanılmıştır.

**Çizelge 4.2.** “Türkiye Akarsularında Su Kalitesi Gözlemleri”nden alınan veriler ve bu verilerin kullanılması ile hesaplanan Alkalinite verisi

Veriler	Birim	Hesaplanması İçin Kullanılan Formül
Tarih	–	*
Debi	$\text{m}^3/\text{sn}$	*
Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$	*
PH	–	*
$[\text{CO}_3^{2-}]$	meq/L	*
$[\text{HCO}_3^-]$	meq/L	*
$[\text{SO}_4^{2-}]$	meq/L	*
$T_K$	$^{\circ}\text{Kelvin}$	$= 273,15 + \text{Sıcaklık } (^{\circ}\text{C})$
$K_w$	–	$= 10 ^ [ 35,3944 - 0,00835.T_K - (5242,4 / T_K) - 11,826.\log T_K ]$
$[\text{H}^+]$	mol/L	$= 10 ^ ( - \text{pH} )$
$[\text{OH}^-]$	mol/L	$= K_w / [\text{H}^+]$
$[\text{H}^+]$	meq/L	$= [\text{H}^+] (\text{mol/L}) . 10^3 \text{ mg/mol} . 1 \text{ meq/mg}$
$[\text{OH}^-]$	meq/L	$= [\text{OH}^-] (\text{mol/L}) . 17.10^3 \text{ mg/mol} . 1 \text{ meq/17mg}$
Alkalinite	meq/L	$= 2[\text{CO}_3^{2-}] (\text{meq/L}) + [\text{HCO}_3^-] (\text{meq/L}) + [\text{OH}^-] (\text{meq/L}) - [\text{H}^+] (\text{meq/L})$

\* : EİE verileri [19]

Bu çalışmada eğilimleri incelenmiş olan debi, pH, alkalinite ve sülfat verilerinin incelenen dönem içinde ortalamaları, medyanları, minimum ve maksimum değerleri ile sapma katsayıları sırasıyla Çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir. Bir seri için sapma katsayısı (SK), o serinin standart sapmasının ortalamasına oranının 100 katıdır.

**Çizelge 4.3.** Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince debi verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri

DEBİ ( m <sup>3</sup> / sn / yıl )						
İST. NO	İSTASYON ADI	Ort.	Medyan	Min.	Max.	S.K.
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	13,167	5,211	0,051	193,110	204,239
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	44,284	24,169	4,867	450,343	145,786
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	34,107	12,424	1,035	536,681	191,151
E 518	Gediz Nehri – Manisa Köprüsü	16,498	10,910	0,080	154,278	114,809
E 523	Gediz Nehri – Acısu	5,912	3,025	0,117	98,069	186,036
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	5,859	1,533	0,044	177,445	308,383
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	32,808	19,440	9,245	321,888	113,777
E 902	Köprüçay – Beşkonak	73,256	51,458	26,168	323,750	76,744
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	5,571	3,667	1,008	62,427	138,375
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	35,712	10,374	2,634	341,990	180,070
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	40,398	39,649	7,046	149,800	49,718
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	133,706	102,840	17,781	642,876	82,389
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	7,117	5,128	0,894	44,326	100,255
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	77,024	47,350	4,386	334,012	101,201
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	84,888	37,257	6,667	676,046	138,708
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	82,614	65,704	4,550	277,000	62,819
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	95,118	58,060	17,280	525,152	89,387
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	191,930	123,487	23,509	998,234	99,684
E 2006	Göksun Suyu – Karaahmet	7,449	4,520	0,977	40,131	99,258
E 2102	Murat Nehri – Palu	271,111	103,046	11,894	2164,497	145,802
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	87,602	47,229	13,357	523,877	112,764
E 2218	İyidere – Şimşirli	27,315	17,188	5,619	108,738	79,442
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	25,608	17,391	6,388	96,692	79,327
E 2323	Oltu Suyu – İshan Köprüsü	38,284	20,427	4,566	331,978	123,659
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	90,510	27,925	4,471	2466,123	271,247

**Çizelge 4.4.** Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince pH verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri

pH						
IST. NO	İSTASYON ADI	Ort.	Medyan	Min.	Max.	S.K.
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	7,94	8,00	7,10	8,90	3,69
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	8,15	8,20	7,20	8,50	2,92
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	8,04	8,20	7,00	8,60	4,59
E 518	Gediz Nehri – Manisa Köprüsü	8,24	8,30	7,10	8,80	2,89
E 523	Gediz Nehri – Acısu	8,27	8,25	7,60	9,30	3,60
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	8,09	8,10	7,50	8,40	2,42
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	8,19	8,20	7,40	8,50	2,13
E 902	Köprüçay – Beşkonak	8,10	8,10	7,50	8,50	2,01
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	7,82	8,10	6,30	8,60	7,44
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	7,94	8,10	3,30	9,30	9,61
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	8,23	8,30	7,20	8,90	4,14
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	8,08	8,10	7,40	8,40	3,03
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	8,18	8,20	7,30	8,60	2,42
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	8,10	8,10	7,40	8,40	2,54
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	7,89	8,00	3,20	8,40	6,68
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	8,01	8,10	7,20	8,40	3,05
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	8,08	8,10	6,00	8,30	2,99
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	8,17	8,20	7,40	8,43	1,91
E 2006	Göksun Suyu – Karaahmet	8,07	8,10	7,70	8,80	1,71
E 2102	Murat Nehri – Palu	8,03	8,10	5,20	8,50	4,29
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	8,19	8,20	7,50	8,60	2,75
E 2218	İyidere – Şimşirli	7,81	7,90	6,90	8,80	3,40
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	7,76	7,80	6,10	8,40	3,93
E 2323	Oltu Suyu – İşhan Köprüsü	8,09	8,10	7,40	8,40	2,55
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	8,02	8,10	7,20	9,60	4,07

**Çizelge 4.5.** Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince alkalinite verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri

ALKALİNİTE ( meq / L / yıl )						
İST. NO	İSTASYON ADI	Ort.	Medyan	Min.	Max.	S.K.
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	2,5534	2,5507	1,1501	4,9527	21,5513
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	4,5286	4,6005	2,0504	6,4004	16,1280
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	4,3001	4,3501	2,0003	6,4012	21,4305
E 518	Gediz Nehri – Manisa Köprüsü	4,9296	4,9294	2,4002	9,4662	22,0004
E 523	Gediz Nehri – Acısu	7,5183	5,6762	2,7503	31,3642	69,6088
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	3,9241	3,8007	1,6105	6,6106	25,9248
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	4,3233	4,4006	2,9113	6,9211	14,6885
E 902	Köprüçay – Beşkonak	3,3404	3,2757	1,8307	5,8210	19,3563
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	4,6937	4,6502	0,1000	8,4999	27,3038
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	4,2522	4,2802	-0,1995	7,2498	18,5511
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	5,9930	6,0007	2,4210	7,9011	14,7242
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	3,9952	4,0604	1,0007	5,9420	16,4566
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	4,5994	4,6503	1,8002	7,3817	25,0175
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	3,7326	3,7004	2,1302	5,5008	16,7250
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	2,4363	2,2805	1,2001	4,6808	32,4223
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	2,8810	2,8002	1,1510	8,6501	25,7068
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	2,8420	2,8015	1,4205	4,1515	16,9868
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	3,7375	3,8017	2,0504	5,1008	17,5748
E 2006	Göksun Suyu – Karahmet	2,8830	2,8209	1,6004	4,1708	22,6981
E 2102	Murat Nehri – Palu	3,3835	3,4513	2,0002	6,9812	23,4795
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	4,3595	4,3753	1,5502	6,6612	24,7576
E 2218	İyidere – Şimşirli	0,9674	0,9502	0,2500	4,0004	50,7937
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	0,9729	0,8404	0,0001	4,4504	73,6643
E 2323	Oltu Suyu – Işhan Köprüsü	3,4515	3,4003	0,5501	5,8101	21,6348
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	3,4660	3,5005	1,9504	4,7006	17,4257

**Çizelge 4.6.** Seçilen istasyonlar için inceleme dönemi süresince sülfat verilerinin ortalama, medyan, minimum, maksimum değerleri ve S.K. faktörleri

SULFAT ( meq / L / yıl )						
IST. NO	İSTASYON ADI	Ort.	Medyan	Min.	Max.	S.K.
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	1,2467	0,9200	0,3000	3,4900	62,9738
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	1,3802	1,4400	0,2000	2,2100	32,4495
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	0,9774	0,9400	0,0800	4,1200	45,4547
E 518	Gediz Nehri –Manisa Köprüsü	2,2379	2,2250	0,7500	8,1500	40,0189
E 523	Gediz Nehri –Acısu	3,1311	3,2950	0,2200	5,0500	36,5807
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	0,7218	0,6550	0,0500	2,9300	56,3413
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	1,0119	1,0400	0,1100	1,9000	41,0228
E 902	Köprüçay – Beşkonak	0,2440	0,1500	0,0400	3,4800	167,3934
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	2,6778	2,1800	0,2700	7,8400	58,8511
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	3,9686	4,1000	0,3200	8,2700	24,3288
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	5,9238	5,8450	0,2500	9,7500	25,5106
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	2,4547	2,5200	0,0500	4,4900	35,6587
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	0,7171	0,6500	0,0500	4,2500	68,3498
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	1,1094	1,0800	0,1800	2,4900	43,9249
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	7,8548	8,2500	0,5600	12,0300	25,3956
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	7,0292	7,0200	0,7500	11,9100	16,0259
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	0,4619	0,3700	0,0700	11,6200	229,4614
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	0,8012	0,8000	0,2100	2,0600	33,6311
E 2006	Göksun Suyu – Karahmet	0,2622	0,2400	0,0500	0,8900	54,4406
E 2102	Murat Nehri – Palu	0,3735	0,3300	0,0200	1,3300	56,0766
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	0,6044	0,5550	0,0600	4,2000	71,3033
E 2218	İyidere – Şimşirli	0,1021	0,0800	0,0100	0,5200	81,9423
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	0,1623	0,0600	0,0000	2,9100	282,6244
E 2323	Oltu Suyu – İşhan Köprüsü	1,6377	1,6950	0,0500	4,1400	41,6193
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	1,0565	1,0500	0,2200	2,6200	36,6612

Bu çalışmayı gerçekleştirmek üzere, seçilen istasyonların debi, pH, alkalinite ve sülfat değerleri Albek, E. tarafından yazılan parametrik olmayan Mevsimsel Kendall Testi bilgisayar programına veri olarak girilmiş ve güvenilirlik aralığı 0,05 (%95) seçilerek program çalıştırılmıştır. Mevsimsel Kendall Testi, herhangi bir mevsimde yıllar boyu ardarda gelen değerlerin



birbirleriyle karşılaştırılmasına dayanmaktadır ve bu çalışmada mevsimler ay olarak alınmıştır. Her bir istasyonun debi, pH, alkalinite ve sülfat verileri için Mevsimsel Kendall Testi uygulandıktan sonra, Çizelge 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilen sonuçlar elde edilmiştir. Mevsimsel Kendall Testi ile hesaplanan toplam eğilim p değerlerinin güvenilirlik seviyesi ile karşılaştırılması sonucunda,  $p < 0,05$  değerlerinde eğilim olduğu gözlenmiştir. Eğilimin olması durumunda ise Mevsimsel Eğilimlerdeki S (Slope) eğim değerlerine bakılarak, bu eğilimin yönü ve büyüklüğü hakkında bilgi edinilmiştir. Çizelge 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da koyu renkli olarak yazılan değerler %95 güvenilirlikte anlamlı olan yani bir eğilim gösteren değerlerdir.  $p > 0,05$  olan değerlerde ise %95 güvenilirlikte anlamlı bir eğilim söz konusu değildir. S eğim değerlerinin sıfırdan büyük olması eğilimin artma yönünde, sıfırdan küçük olması ise eğilimin azalma yönünde olduğunun bir göstergesidir. Her bir istasyonun yeri ile sırasıyla debi, pH, alkalinite ve sülfat parametreleri için Çizelge 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilen eğilimleri Ek 1.'de verilen harita üzerinde gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. İstasyonların Debi Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları

DEBI ( m <sup>3</sup> / sn / yıl )			
IST. NO	İSTASYON ADI	p DEĞERİ	EĞİM
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	0,9786	-
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	0,0392	- 3,4696
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	0,0538	-
E 518	Gediz Nehri –Manisa Köprüsü	0,0026	- 1,4281
E 523	Gediz Nehri –Acısu	0,0015	- 0,4805
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	0,0067	- 0,4927
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	0,0089	- 2,0944
E 902	Köprüçay – Beşkonak	0,0676	-
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	0,0021	- 0,8274
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	0,2424	-
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	0,0016	- 1,7372
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	0,0312	- 9,6532
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	0,2483	-
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	0,1887	-
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	0,7195	-
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	0,5139	-
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	0,0095	- 2,1647
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	0,8384	-
E 2006	Göksun Suyu – Karahmet	0,7332	-
E 2102	Murat Nehri – Palu	0,8597	-
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	0,7385	-
E 2218	İyidere – Şimşirli	0,7105	-
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	0,6630	-
E 2323	Oltu Suyu – Işhan Köprüsü	0,3363	-
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	0,8703	-

Çizelge 4.8. İstasyonların pH Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları

pH			
İST. NO	İSTASYON ADI	p DEĞERİ	EĞİM
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	0,8230	-
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	0,9899	-
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	0,4450	-
E 518	Gediz Nehri –Manisa Köprüsü	<b>0,0139</b>	<b>+ 0,0333</b>
E 523	Gediz Nehri –Acısu	<b>0,0148</b>	<b>+ 0,0500</b>
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	<b>0,0131</b>	<b>+ 0,0500</b>
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	<b>0,0101</b>	<b>+ 0,0400</b>
E 902	Köprüçay – Beşkonak	0,0611	-
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	0,3499	-
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	0,8568	-
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	<b>0,0203</b>	<b>+ 0,0472</b>
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	0,8050	-
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	<b>0,0167</b>	<b>+ 0,0354</b>
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	<b>0,0284</b>	<b>+ 0,0707</b>
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	0,1124	-
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	<b>0,0100</b>	<b>+ 0,0613</b>
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	0,1536	-
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	<b>0,0202</b>	<b>+ 0,0250</b>
E 2006	Göksun Suyu – Karaahmet	0,5989	-
E 2102	Murat Nehri – Palu	0,0525	-
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	0,0658	-
E 2218	İyidere – Şimşirli	<b>0,0095</b>	<b>+ 0,0683</b>
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	<b>0,0358</b>	<b>+ 0,0613</b>
E 2323	Oltu Suyu – Işhan Köprüsü	0,1819	-
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	0,0894	-

Çizelge 4.9. İstasyonların Alkalinite Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları

ALKALİNİTE ( meq / L / yıl )			
İST. NO	İSTASYON ADI	P DEĞERİ	EĞİM
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	0,1041	-
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	<b>0,0063</b>	<b>+ 0,1029</b>
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	0,0924	-
E 518	Gediz Nehri –Manisa Köprüsü	0,1626	-
E 523	Gediz Nehri –Acısu	<b>0,0319</b>	<b>+ 0,0250</b>
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	0,2226	-
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	0,0857	-
E 902	Köprüçay – Beşkonak	0,5687	-
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	0,3234	-
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	<b>0,0223</b>	<b>+ 0,0683</b>
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	<b>0,0223</b>	<b>+ 0,1000</b>
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	<b>0,0179</b>	<b>+ 0,0551</b>
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	<b>0,0273</b>	<b>+ 0,1277</b>
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	<b>0,0465</b>	<b>- 0,0174</b>
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	0,2220	-
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	0,1223	-
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	0,0636	-
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	0,1451	-
E 2006	Göksun Suyu – Karaahmet	<b>0,0359</b>	<b>+ 0,1123</b>
E 2102	Murat Nehri – Palu	0,0756	-
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	0,1562	-
E 2218	İyidere – Şimşirli	0,2009	-
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	0,2141	-
E 2323	Oltu Suyu – İşhan Köprüsü	0,1005	-
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	<b>0,0490</b>	<b>+ 0,0232</b>

**Çizelge 4.10.** İstasyonların Sülfat Değerleri için Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları

SÜLFAT ( meq / L / yıl )			
İST. NO	İSTASYON ADI	P DEĞERİ	EĞİM
E 210	Gönen Çayı – Kumköy	0,5820	-
E 302	M. Kemal Paşa Çayı – Döllük	0,5632	-
E 316	Simav Çayı – Yahyabey	0,9482	-
E 518	Gediz Nehri –Manisa Köprüsü	0,4845	-
E 523	Gediz Nehri –Acısu	0,1317	-
E 701	Çine Çayı – Kayırlı	<b>0,0206</b>	<b>+ 0,0600</b>
E 812	Dalaman Çayı – Akköprü	0,7181	-
E 902	Köprüçay – Beşkonak	0,8366	-
E 1203	Porsuk Çayı – Beşdeğirmen	0,8545	-
E 1218	Sakarya Nehri – Yenice	0,1837	-
E 1242	Sakarya Nehri – Kargı	<b>0,0201</b>	<b>+ 0,1456</b>
E 1243	Sakarya Nehri – Botbaşı	0,7579	-
E 1334	Bolu Çayı – Beşdeğirmenler	0,5914	-
E 1401	Kelkit Çayı – Fatlı	0,7510	-
E 1501	Kızılırmak Nehri – Yamula	0,8154	-
E 1503	Kızılırmak Nehri – Yahşihan	0,4384	-
E 1714	Göksu Nehri – Karahacılı	0,0892	-
E 2004	Ceyhan Nehri – Misis	0,5706	-
E 2006	Göksun Suyu – Karaahmet	0,0896	-
E 2102	Murat Nehri – Palu	0,2196	-
E 2119	Fırat Nehri – Kemah Boğazı	0,3339	-
E 2218	İyidere – Şimşirli	0,1815	-
E 2232	Fırtına Deresi – Topluca	0,7959	-
E 2323	Oltu Suyu – İşhan Köprüsü	<b>0,0109</b>	<b>+ 0,0490</b>
E 2605	Dicle Nehri – Diyarbakır	0,1676	-

Türkiye genelinde incelenen 25 istasyondan birinde debide anlamlı bir artış gözlenirken, dokuzunda debi anlamlı olarak azalmıştır (E 302, E 518, E 523, E 701, E 812, E 1203, E 1242, E 1243, E 1714). İncelenen istasyonlar içerisinde debinin artış eğilimi gösterdiği tek istasyon, Sakarya Havzasındaki Sakarya Nehri'nde bulunan Yenice istasyonudur (E 1218). Debide düşüş yaşayan istasyonların çoğu Ege Bölgesi, doğu Marmara Bölgesi ve biri orta Akdeniz

Bölgesinde yer almaktadır. Debi düşüşlerinin en önemli nedenleri yağışın azalması ve tarımsal sulamaların artması olarak düşünülmektedir.

İstasyonların onbirinde pH'da artış eğilimleri gözlenirken, diğer istasyonlarda pH değişmemiştir. pH'ın artması, suyun hidrojen iyonu derişiminin azalmasına neden olduğundan alkalinitenin artma yönünde bir eğilim sergilemesini gerektirmektedir. pH'ın arttığı istasyonların üç tanesinde (E 523, E 1242, E 1334) alkalinite artarken, birinde (E 1401) alkalinite azalma eğilimi göstermiştir. pH'ın artış gösterdiği istasyonlar Karadeniz Bölgesi, doğu ve batı Akdeniz Bölgesi, batı İç Anadolu Bölgesi ve Ege Bölgesinde yer almaktadır. pH, artış gösterirken alkalinitenin değişiklik göstermediği istasyonların beşinde debi değerlerinin ortalaması 5 – 35 m<sup>3</sup>/sn arasında değişmektedir.

Bu çalışmada incelenen istasyonların üçünde ( E 701, E 1242, E 2323) Sülfat değerlerinde artış eğilimi gözlenirken, diğerlerinde hiçbir eğilim saptanmamıştır. Sülfatın artış sergilediği istasyonların birinde (E 1242) alkalinite artarken pH'da da anlamlı bir artış gözlenmiş, diğer iki istasyonda alkalinite bir değişiklik gözlenmezken birinde (E 701) pH artmış diğerinde ise (E 2323) pH'da da bir değişiklik gözlenmemiştir. Sülfat derişimi, püskürük ve tortul kayaçlardaki sülfürün yükseltgenmesi, yakıtların yakılması, maden cevherlerinin eritilmesi, yağmur veya kuru çökeltme ile artabilir. Bu süreçler sırasında suda bol miktarda hidrojen iyonu oluşmaktadır. Fakat sülfatın artış gösterdiği istasyonlarda pH ve alkalinite azalması gözlenmediğinden suda hidrojen iyonu tutucu başka iyonlar bulunuyor olabilir ve bu halde sülfatın alkaliniteyi değiştirmedeği düşünülmektedir.

İncelenen istasyonlardan yedisinde alkalinite anlamlı bir artış gösterirken, birinde anlamlı olarak azalmıştır. Alkalinitenin artış gösterdiği istasyonlar Türkiye üzerinde bölgesel bir homojenlik göstermemekte, azalma eğilimi gösteren tek istasyon ise (E 1401) Yeşilirmak Havzasındaki Kelkit Çayında bulunmaktadır. Alkalinitenin azaldığı bu istasyonda pH'da anlamlı bir artış gözlenirken, debi ve

sülfat değişmemiştir. Alkalinite de artış eğilimi sergileyen istasyonların üçünde pH'da artış gözlenirken, diğerlerinde pH değişmemiştir.

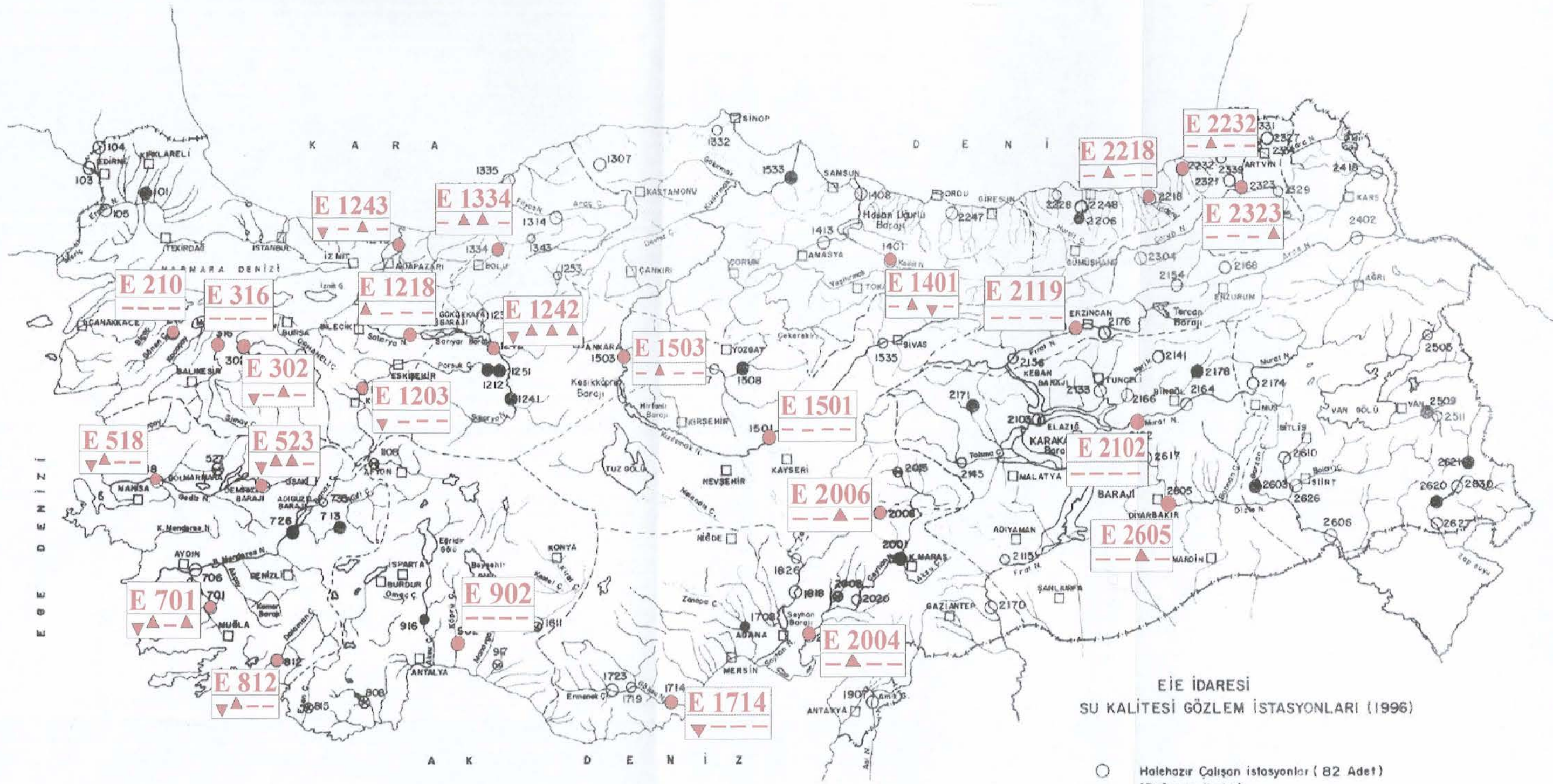
Alkalinitenin artış gösterdiği istasyonların alkalinite ortalamalarının değerleri 2,88 – 7,52 meq/L arasında değişmekte (ort.=4,71) alkalinitenin azaldığı istasyonda alkalinite ortalaması değeri 3,73 meq/L dir. Alkalinitenin değişmediği istasyonların alkalinite ortalaması ise 0,97 – 4,93 meq/L arasında değişmektedir (ort = 3,37). Alkalinite'deki artış eğilimlerinin yüksek alkalinite değerlerine sahip istasyonlarda, azalma eğilimlerinin ise düşük alkalinite değerlerine sahip istasyonlarda gözlendiği söylenebilir. Fakat burada kesin bir yargıya varılamaz. Çünkü alkalinite değerlerinde artma ve azalma eğilimi gösteren istasyonlardan elde edilen sonuçların aralık değerleri birbirleriyle girişim yapmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] MUTLUAY, H. ve DEMİRAK, A., *Su Kimyası*, İstanbul (1996).
- [2] STODDARD, J.L. ve KELLOGG, J.H., *Trends and Patterns in Lake Acidification in The State of Vermont : Evidence From The Long – Term Monitoring Project*, Water, Air, and Soil Pollution, **67**, 301-317 (1993).
- [3] EVANS, C.D. ve JENKINS, A., *Surface Water Acidification in the South Pennines II. Temporal Trends*, Environmental Pollution, **109**, 21-34 (2000).
- [4] NEWELL, A.D. ve SKJELKVALE, B.L., *Acidification Trends in Surface Waters in the International Program on Acidification of Rivers and Lakes*, Water, Air, and Soil Pollution, **93**, 27-57 (1997).
- [5] DRISCOLL, C.T. ve DREASON, R.V., *Seasonal and Long Term Temporal Patterns in the Chemistry of Adirondack Lakes*, Water, Air, and Soil Pollution, **67**, 319-344 (1993).
- [6] WEBSTER, K.E., BREZONIK, P.L. ve HOLDHUSEN, B.J., *Temporal Trends in Low Alkalinity Lakes of the Upper Midwest (1983-1989)*, Water, Air, and Soil Pollution, **67**, 397-414 (1993).
- [7] CLOW, D.W. ve MAST, M.A., *Long – Term Trends in Stream Water and Precipitation Chemistry at Five Headwater Basins in the Northeastern U.S.*, Water Resources Research, **35**, No: 2, 541-554 (1999).
- [8] MATTSON, M.D., GODFREY, P.J., WALK, M.-F., KERR, P.A. ve ZAJICEK, O.T., *Evidence of Recovery From Acidification in Massachusetts Streams*, Water, Air, and Soil Pollution, **96(1/4)**, 211-232 (1997)
- [9] NEWELL, A.D., *Inter – Regional Comparison of Patterns and Trends in Surface Water Acidification Across The United States*, Water, Air, and Soil Pollution, **67**, 257-280 (1993).
- [10] SAMSUNLU, A., *Çevre Mühendisliği Kimyası*, SAM-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul (1999).
- [11] SAWYER, C.N., Mc CARTY, P.L. ve PARKIN, G.F., *Chemistry for Environmental Engineering*
- [12] DURAN, M. ve DEMİRER, G.N., *Su Arıtımında Temel İşlemler*, Çevre Mühendisleri Odası Yayını, Ankara (1997).



- [13] HEM, J.D., *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, United States Geological Survey Water-Supply, 2254,
- [14] ŞENGÜL, F. ve MÜEZZİNOĞLU, A., *Çevre Kimyası*, 9 Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, No: 228
- [15] “*Rates, Constants and Kinetics Formulations in Water Quality Modeling*” (pH and Alkalinity, Nutrients, Algae, Zooplankton, Coliform Bacteria)
- [16] STUMM, W. ve MORGAN, J.J., *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*.
- [17] ALBEK, E., *Türkiye Akarsularında Klorür Derişimlerinin Mevsimsel Bazda Yıllar Boyu Değişimleri*, Eskişehir.
- [18] ALBEK, E., *Statistical Analysis of Water Quality Trends : An Application to the Porsuk Stream*, Anadolu University Journal of Science and Tecnologic, 3, No: 2, 281-292, (2002).
- [19] *Türkiye Akarsularında Su Kalitesi Gözlemleri*, EİE. Elektrik İşleri Etüd İdaresi Genel Müdürlüğü, Yayın No: 96-4, Ankara, (1996).



**EİE İDARESİ  
SU KALİTESİ GÖZLEM İSTASYONLARI (1996)**

- Hale hazır Çalışan istasyonlar ( 82 Adet )  
(Değer verilenler)
- ⊗ Hale hazır Çalışan istasyonlar ( 11 Adet )  
(Değer verilmeyenler)
- Kapatılan istasyonlar ( 21 Adet )

----- EİE idaresi Hidrometri bölge sınırları

▲	ARTMA VAR
▼	AZALMA VAR
—	DEĞİŞME YOK

HAVZA NUMARASI			
DEBİ m <sup>3</sup> /sn	PH	ALKALİNİTE meq/L	SÜLFAT meq/L

**EK 1. İstasyonların Türkiye Üzerindeki Yerleri İle Debi, pH, Alkalinite ve Sülfat Değerleri İçin Mevsimsel Kendall Testi Sonuçları [19]**