

**HAVA KALİTESİNİN MONİTORLANMASINDA
PASİF ÖRNEKLEYİCİLERİN KULLANILMASI**

Özlem ÖZDEN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Eylül – 2005

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 030251"

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem Özden'in "Hava Kalitesinin Monitorlanmasında Pasif Örnekleyicilerin Kullanılması" başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 11.08.2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. TUNCAY DÖĞEROĞLU
Üye	: Prof. Dr. SERAP KARA
Üye	: Yard. Doç. Dr. EFTADE GAGA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HAVA KALİTESİNİN MONİTORLANMASINDA PASİF ÖRNEKLEYİCİLERİN KULLANILMASI

ÖZLEM ÖZDEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Tuncay DÖĞEROĞLU
2005, 153 sayfa

Pasif örnekleyicilerin basit, kolay taşınabilir ve ucuz olmaları, elektrik gücüne ihtiyaç duyulmaksızın örnekleme imkanı sağlamaları, hava kirlenici bileşenlerin monitorlama çalışmalarında kullanılmalarını gün geçtikçe daha yaygın hale getirmektedir.

Bu çalışma kapsamında, yeni geliştirilen NO₂ ve ozon pasif örnekleyicilerinin validasyon ve performans değerlendirmesine yönelik olarak, örnekleyiciler için tekrarlanabilirlik, doğruluk, örnekleme hızı, örnekleme süresi, minimum dedeksiyon limiti v.b. validasyon parametreleri incelenmiştir. Ayrıca, söz konusu pasif örnekleyiciler ile elde edilen sonuçlar, farklı tip pasif örnekleyici sonuçları ile karşılaştırılmak suretiyle de performans değerlendirmeleri yapılmıştır. Bu değerlendirmelere göre, her iki pasif örnekleyici de doğruluk ve tekrarlanabilirlik değerleri başta olmak üzere oldukça tatmin edici sonuçlar vermiştir.

Bu çalışma kapsamında geliştirilen pasif örnekleyiciler, Eskişehir’de zamana ve mekana bağlı kirlenici bileşen derişimlerinin izlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Eskişehir kent merkezinde altı farklı noktada Ocak 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında NO₂, Kasım 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında ozon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. NO₂ için kış ve yaz ayları ortalama değerleri sırasıyla 33,43±5,61 µg/m³ ve 23,46±7,02 µg/m³, ozon için 28,71±11,35 µg/m³ ve 39,58±1,3 µg/m³ olarak bulunmuştur. Ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, HKKY’de NO₂ için verilen 100 µg/m³’lük sınır değerinin çalışma süresince sadece bir örnekleme periyodunda aşıldığı, saatlik ozon analizörü sonuçları dikkate alındığında ise, ozon için verilen 240 µg/m³ saatlik sınır değerinin çalışma süresi boyunca aşılmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hava kirliliği, Monitorlama, Azot dioksit, Ozon,
Pasif örnekleyiciler

ABSTRACT

Master of Science Thesis

MONITORING OF AIR QUALITY BY USE OF PASSIVE SAMPLERS

ÖZLEM ÖZDEN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

Supervisor: Assoc.Prof.Dr.Tuncay DÖĞEROĞLU

2005, 153 pages

Since passive samplers are simple, easy to use, inexpensive and do not require electricity to operate, their usage for the monitoring of air pollutants becomes common day by day.

In this study, for the validation and performance tests of newly developed tailor-made NO₂ and ozone passive samplers, validation parameters for the samplers such as precision, accuracy, sampling rate, self consistency, minimum detection limit were investigated. Also, by comparing the obtained results from the passive samplers with the results of a different type of passive samplers, performance evaluations were carried out. According to these evaluations, satisfactory results especially for precision and accuracy were obtained for both types of two passive samplers.

In this study, the developed passive samplers were used for the monitoring of spatial and temporal concentrations of pollutants in Eskişehir. NO₂ measurements between January 2004-June 2005, ozone measurements between November 2004-June 2005 were carried out at six different sampling points in Eskişehir. Seasonal average NO₂ concentrations were $33,43 \pm 5,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $23,46 \pm 7,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter and summer, respectively, and ozone concentrations were $28,71 \pm 11,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $39,58 \pm 1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the same two seasons, respectively. When the results were evaluated, long term NO₂ standard value of $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Turkey was exceeded at only one sampling period during the study and hourly ozone standard limit value of $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ was not exceeded during the study according to the hourly data obtained from automatic ozone analyser.

Keywords: Air Pollution, Monitoring, Nitrogen Dioxide, Ozone, Passive Samplers

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yöneten, çalışma süresince her türlü bilgi ve yardımları ile çalışmama büyük katkı sağlayan danışman hocam Sn. Doç. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU'na,

Gerek manevi açıdan, gerekse değerli önerilerinden dolayı hep yanımda olduğunu hissettiğim değerli hocam Sn. Prof. Dr. Serap KARA'ya,

Kendi doktora tezindeki tecrübeleriyle beni aydınlatan, bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen hocam Sn. Yard. Doç. Dr. Eftade Gaga'ya,

Örnekleme noktası temininde evlerini bize açan ve bir buçuk yıl bıkıp usanmadan her hafta örnekleyicileri değiştirmek amacıyla götürüp getiren ve çalışmamda büyük payları olan Sn. Doç. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU'na, Sn. Prof. Dr. Serap KARA'ya, Sn. Menekşe FIRTINA'ya ve Sn. Havva ÜNLÜCE'ye,

Çalışmada kullanılan pasif örnekleyici ve parçalarının yapılması aşamasında ellerinden gelen çabayı sarf ederek her türlü isteğimizi en hızlı şekilde gerçekleştiren başta Sn. Nasuh Ulaş olmak üzere Anadolu Üniversitesi Torna Atölyesi çalışanlarına,

Çalışma süresince her türlü desteklerini esirgemeyen ve başta benimle aynı dönemde tezini bitirme çabasında olduğu için aynı sıkıntıları paylaştığım dostum Araş. Gör. Zerrin Çokaygil olmak üzere Çevre Mühendisliği Bölümündeki tüm arkadaşlarıma ve

Bugüne kadar, tüm yaşantımda maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme

her şey için tüm içtenliğimle teşekkür ediyorum.

Hazırladığım çalışmanın konu ile ilgilenen herkese faydalı olması dileğiyle...

Özlem Özden

Eylül-2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2. AZOT OKSİTLER	3
2.1. Atmosferdeki Azot Bileşikleri	3
2.2. Azot Oksitlerin Atmosferdeki Dönüşüm Reaksiyonları ve Fotokimyasal Duman Oluşumu.....	8
2.3. Azot Oksitlerin Kaynakları	11
2.3.1. Doğal kaynaklar	11
2.3.2. Antropojenik kaynaklar	13
2.4. Azot Oksitlerin Etkileri	17
2.4.1. İnsanlar üzerindeki etkileri	17
2.4.2. Bitkiler üzerindeki etkileri.....	19
2.4.3. Hayvanlar üzerindeki etkileri	20
2.4.4. Ekosistemler üzerindeki etkileri	20
2.4.5. Cansız varlıklar üzerindeki etkileri.....	23
2.5. Türkiye ve Diğer Ülkelerdeki Azot Oksit Emisyonları	23
2.6. Azot Oksitlerin Mevzuattaki Yeri	26
2.7. Azot Oksitlerin Örnekleme ve Ölçüm Metotları.....	27
3. ATMOSFERİK OZON	30
3.1. Stratosferik Ozon.....	31
3.2. Troposferik Ozon	33

3.2.1. Atmosferik prosesler.....	34
3.2.1.1. Troposfer kimyası	34
3.2.1.2. Taşınım ve birikim	36
3.2.2. Troposferik ozon dağılımı ve kaynakların dağılıma etkileri	37
3.3. Troposferik Ozon Kaynakları.....	39
3.4. Ozon Oluşumunda Rol Alan Öncü Bileşenlerin Emisyonları.....	40
3.5. Ozon Oluşumunda UOB/NO _x Oranının Önemi	42
3.6. Troposferik Ozonun Etkileri	44
3.6.1. İnsanlar üzerindeki etkileri	44
3.6.2. Hayvanlar üzerindeki etkileri	45
3.6.3. Bitkiler üzerindeki etkileri.....	46
3.6.4. Malzemeler üzerindeki etkileri.....	48
3.6.5. Sera gazı etkisi.....	49
3.7. Ozonun Mevzuattaki Yeri	50
3.8. Ozon Örnekleme ve Ölçüm Metotları	51
4. HAVA KALİTESİ MONİTORLAMA METOTLARI	54
4.1. Pasif Örnekleme Metodu.....	54
4.1.1. Pasif örnekleme metodunun genel prensibi.....	56
4.1.2. Pasif örnekleme performansı karakteristikleri.....	61
4.1.3. Pasif örnekleme metodunun geçerliliğinin onaylanması	63
4.1.3.1. Örnekleme geometrisinin etkisi	63
4.1.3.2. Yanıtlama süresinin etkisi	64
4.1.3.3. Sıcaklık, basınç, nem ve güneş ışığı etkileri	64
4.1.3.4. Rüzgar hızının etkisi.....	66
4.2. Aktif (Yarı Otomatik) Örnekleme Metodu	66
4.2.1. Sorbent tüpleri ile aktif örnekleme metodu	68
4.2.2. Örnek torbaları (sample bags) ile aktif örnekleme metodu	69
4.2.3. Impinger ile aktif örnekleme metodu	70
4.3. Otomatik (Sürekli) Örnekleme Metodu	71
4.4. Pasif Örnekleme Metodlarının Diğer Monitorlama Metotlarıyla Karşılaştırılması	71

5. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	73
6. MATERYAL VE METOT	80
6.1. Pasif Örnekleyiciler	80
6.1.1. Cam pasif örnekleyiciler	80
6.1.2. Plastik (delrin) pasif örnekleyiciler	82
6.1.3. Gradko pasif örnekleyiciler	85
6.2. Örneklerin Ekstraksiyon ve Analizi	86
6.2.1. NO ₂ pasif örnekleyicileri	86
6.2.2. Ozon pasif örnekleyicileri.....	89
6.3. Pasif Örnekleyicilerin Validasyon ve Performans Değerlendirme Çalışmaları	91
6.4. NO ₂ ve Ozon Ölçüm Çalışmaları	96
6.4.1. Örnekleme alanı.....	96
6.4.1.1. Örnekleme alanı hakkında genel bilgiler	96
6.4.1.2. Eskişehir ili NO ₂ ve ozon kirliliği açısından mevcut durumun değerlendirilmesi.....	97
6.4.1.3. Örnekleme noktalarının seçilmesi.....	99
6.4.2. Çalışma alanında kirletici derişimlerinin zamana ve mekana bağı olarak haritalandırılması	100
7. BULGULAR.....	102
7.1. Pasif Örnekleyicilerin Validasyon ve Performans Değerlendirme Çalışmaları	102
7.1.1. NO ₂ pasif örnekleyicileri validasyon çalışmaları.....	102
7.1.2. NO ₂ pasif örnekleyicileri performans değerlendirme çalışmaları....	105
7.1.3. Ozon pasif örnekleyicileri validasyon çalışmaları	110
7.1.4. Ozon pasif örnekleyicileri performans değerlendirme çalışmaları .	113
7.2. Atmosferik NO ₂ ve Ozon Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	116
7.2.1. Ölçüm verilerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi.....	116
7.2.2. NO ₂ ölçüm çalışmaları	121
7.2.3. Ozon ölçüm çalışmaları	121

7.2.4. Çalışma alanında NO ₂ ve ozon derişimlerinin mevsimsel ve coğrafi dağılımları.....	122
7.2.5. Çalışma alanında NO ₂ ve ozon seviyeleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi.....	122
8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	131
KAYNAKLAR	135
EKLER.....	142

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Azot Bileşikleri Arasında Atmosferde Gerçekleşen Azot Döngüsü	8
2.2. Azot Oksit Kaynakları ve Etki Yüzdeleri	12
2.3. Asit Yağmurlarının Ekosistemler Üzerindeki Etkileri	21
2.4. A.B.D.'deki Yıllık NO _x Emisyonları (1970-2003)	24
3.1. Atmosferde Yer Alan Oksijen Formları	30
3.2. Brezilya Natal Üzerinde Yüksekliğe Bağlı Ozon Yoğunluğu ve Sıcaklık Değişimi (25 Mart-15 Nisan 1985)	32
3.3. NO _x ve Ozon Seviyelerinin Kaynak Noktasından İtibaren Değişimleri	37
3.4. Kırsal, Kentsel veya Cadde Yakınındaki Bölgelerde Görülebilecek NO _x ve Ozon Seviyeleri	38
3.5. Avrupa Birliği Ülkelerindeki Yıllık NO _x ve UOB Emisyonları (1980 - 1995)	41
3.6. Avrupa Ülkelerindeki AOT 60 Değerleri (µg/m ³ /saat)	46
3.7. Bitki Yaprağının Ozondan Kronik Olarak Etkilenme Yüzdeleri (Kiraz Yaprağı Örneği)	47
3.8. Mevsimsel Ozon Derişimlerinin Tarımsal Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi	48
3.9. Farklı Sera Gazlarının Radyasyon Akısına Katkıları	50
4.1. Günümüzde Kullanılmakta Olan Bazı Pasif Örnekleyici Tipleri	55
4.2. a) Badge, b) Tüp Şeklindeki Pasif Örnekleyiciler	57
4.3. a) Difüzyon, b) Geçiş (Permeasyon) Şeklindeki Pasif Örnekleme Prosesi	58
4.4. Tipik Bir Aktif Örnekleme Sistemi Örneği	67
4.5. Sorbent Örnekleme Tüpünün Bileşenleri	69
4.6. Örnek Torbası Kullanılarak Oluşturulmuş İki Farklı Aktif Örnekleme Düzeneği	70
4.7. Impinger Kullanılarak Oluşturulmuş Aktif Örnekleme Düzeneği Örneği	70
6.1. Cam ve Plastik Pasif Örnekleyiciler	82

6.2.	Örnekleme Süresince Pasif Örnekleycilerin Konumları.....	84
6.3.	Gradko NO ₂ Pasif Örnekleycileri	85
6.4.	Gradko Ozon Pasif Örnekleycileri.....	86
6.5.	NO ₂ Kalibrasyon Eğrisi.....	88
6.6.	Ozon Kalibrasyon Eğrisi	89
6.7.	İyon Kromatografı Cihazında Ozon Örnekleycilerinin Analizi Sırasında Elde Edilen Tipik Bir Kromatogram Örneği.....	90
6.8.	Griess-Saltzman Aktif Örnekleme Düzenegi.....	93
6.9.	Çalışma Alanı ve Örnekleme Noktaları	101
7.1.	Pasif Örnekleme NO ₂ Derişim Değerlerinin Aktif Örneklemeye Dayalı Referans Metot (Saltzman Metodu) Sonuçlarına Göre Değişimi	103
7.2.	NO ₂ Ölçümünde Kullanılan Cam Pasif Örnekleycilerin Deneysel Örnekleme Hızı	104
7.3.	NO ₂ Self-Consistency Sonuçları	105
7.4.a)	20 Ağustos-3 Eylül 2004 Cam-Gradko NO ₂ Sonuçları	107
7.4.b)	3-17 Eylül 2004 Cam-Gradko NO ₂ Sonuçları	107
7.4.c)	17 Eylül-1 Ekim 2004 Cam-Gradko NO ₂ Sonuçları.....	107
7.4.d)	1-15 Ekim 2004 Cam-Gradko NO ₂ Sonuçları	107
7.5.a)	20 Ağustos-3 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO _x Sonuçları.....	109
7.5.b)	3-17 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO _x Sonuçları.....	109
7.5.c)	17 Eylül-1 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO _x Sonuçları.....	109
7.5.d)	1-15 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO _x Sonuçları.....	109
7.6.	Ozon Analizörü-Pasif Örnekleme Ozon Derişim Değerleri	111
7.7.	Ozon Ölçümünde Kullanılan Plastik Pasif Örnekleycilerin Deneysel Örnekleme Hızı	112
7.8.	Ozon Self-Consistency Sonuçları	113
7.9.a)	20 Ağustos-3 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları.....	115
7.9.b)	3-17 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları	115
7.9.c)	17 Eylül-1 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları.....	115

7.9.d) 1-15 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları	115
7.10.a) İki Eylül Kampusu NO ₂ Frekans Dağılım Grafiği	117
7.10.b) Üniversite Evleri NO ₂ Frekans Dağılım Grafiği	117
7.10.c) Atatürk Bulvarı NO ₂ Frekans Dağılım Grafiği	117
7.10.d) M. Kemal Atatürk Caddesi NO ₂ Frekans Dağılım Grafiği	118
7.10.e) Tepebaşı NO ₂ Frekans Dağılım Grafiği	118
7.10.f) Çifteler Caddesi NO ₂ Frekans Dağılım Grafiği	118
7.11.a) İki Eylül Kampusu Ozon Frekans Dağılım Grafiği	119
7.11.b) Üniversite Evleri Ozon Frekans Dağılım Grafiği	119
7.11.c) Atatürk Bulvarı Ozon Frekans Dağılım Grafiği	119
7.11.d) M. Kemal Atatürk Caddesi Ozon Frekans Dağılım Grafiği	120
7.11.e) Tepebaşı Ozon Frekans Dağılım Grafiği	120
7.11.f) Çifteler Caddesi Ozon Frekans Dağılım Grafiği	120
7.12. 9 Ocak-15 Ekim 2004 Eskişehir İli NO ₂ Ölçüm Sonuçları	123
7.13. 22 Ekim 2004-28 Mayıs 2005 Eskişehir İli NO ₂ Ölçüm Sonuçları	124
7.14. 6 Kasım-28 Mayıs 2005 Eskişehir İli Ozon Ölçüm Sonuçları	125
7.15.a) 2004 Yılı Kış Dönemi Ortalama NO ₂ Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı	126
7.15.b) 2004 Yılı Yaz Dönemi Ortalama NO ₂ Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı	126
7.16.a) Kasım-Şubat 2005 Ortalama Ozon Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı	127
7.16.b) Şubat-Haziran 2005 Ortalama Ozon Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı	127
7.17.a) Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu NO ₂ -Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki	128
7.17.b) Üniversite Evleri NO ₂ -Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki	128
7.17.c) Atatürk Bulvarı NO ₂ -Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki	129
7.17.d) M. Kemal Atatürk Caddesi NO ₂ -Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki	129
7.17.e) Tepebaşı NO ₂ -Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki	130
7.17.f) Çifteler Caddesi NO ₂ -Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki	130

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Azot Oksitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.2. Çeşitli Konsantrasyonlardaki NO Gazının % 20 Oksijen ve 20 °C Atmosfer Koşullarında NO ₂ Gazına Dönüşme Oranı ve Süresi	5
2.3. Dünya ve Kuzey Amerika'da Şimşek, Toprak ve Okyanuslardan Kaynaklanan NO _x Emisyonları	13
2.4. Fosil Yakıt ve Biyokütle Yakılmasından Kaynaklanan NO _x Emisyonları	16
2.5. NO ₂ 'nin Hava Kalitesi ve İnsan Sağlığı Üzerinde Yaptığı Olumsuz Etkiler.....	18
2.6. Türkiye'de Farklı Kaynak Kategorilerine Göre NO _x Emisyonları ve Oranları (1000 ton) (1990-1997).....	24
2.7. Avrupa Birliği Ülkelerinde Farklı Kaynak Kategorilerine Göre NO _x Emisyonları (1000 ton) (1980-1998)	25
2.8. Türkiye ve Çeşitli Ülkeler İçin NO ₂ Standart Değerleri(µg/m ³).....	26
2.8. Türkiye ve Çeşitli Ülkeler İçin NO ₂ Standart Değerleri(µg/m ³).....	27
2.9. NO ₂ Ölçüm Metotları	29
3.1. Atmosferdeki Oksijen Formları ve Özellikleri	30
3.2. Ozon Oluşumunda Rol Alan Öncü Bileşen Emisyonları (10 ⁶ ton) (1990)	41
3.3. Bazı Avrupa Ülkelerinde 1990 Yılı ve Hedeflenen 2010 Yılı İçin NO _x ve UOB Emisyonları.....	42
3.4. Troposferik Ozonun İnsan Sağlığı Üzerindeki Olumsuz Etkileri.....	44
3.5. Ozon Ölçüm Metotları	53
4.1. Pasif Örneklem Tekniklerinin Sınıflandırılması	56
4.2. Difüzyon ve Permeasyon Şeklinde Gerçekleşen Pasif Örneklemde Kullanılan Eşitlikler	61
4.3. Hava Kalitesi İzleme Metotlarının Avantaj ve Dezavantajları	72
5.1. Günümüzde Yaygın Olarak Kullanılan Pasif Örnekleyici Özellikleri ve Fiyatları	74

5.2. NO ₂ Ölçümünde Kullanılan Farklı Pasif Örnekleyiciler ve Özellikleri ...	76
5.3. Ozon Ölçümünde Kullanılan Farklı Pasif Örnekleyiciler ve Özellikleri .	77
5.4. NO ₂ 'nin Pasif Örneklenmesinde Kullanılan Absorban Maddeler ve Analiz Yöntemleri.....	78
5.5. Ozonun Pasif Örneklenmesinde Kullanılan Absorban Maddeler ve Analiz Yöntemleri.....	79
6.1. Tez Kapsamında Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar İçin Çalışma Takvimi	81
6.2. Bu Çalışmada Kullanılan Pasif Örnekleyiciler ve Analyst® Tip Pasif Örnekleyicilerin Özellikleri	83
6.3. Çalışmada Kullanılan İyon Kromatografi Cihazının Teknik Özellikleri..	90
6.4. Eskişehir İli Genel Özellikleri.....	96
6.4. Eskişehir İli Genel Özellikleri.....	97
6.5. Eskişehir'de 1990-1995 Yılları Arasında Ölçülen Aylık Ortalama NO ₂ Derişim Değerleri, µg/m ³	98
6.6. 2003–2004 Bahar Dönemi Aylık Ortalama NO ₂ ve Ozon Derişim Değerleri (µg/m ³)	98
6.7. Eskişehir İlinde Yanma Kökenli Tüm Kaynaklardan Yayılan NO _x Emisyonları ve Yüzdeleri.....	99
7.1. Farklı Tip Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenen NO ₂ Derişim Değerleri (µg/m ³)	110
7.2. Farklı Tip Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenen Ozon Derişim Değerleri (µg/m ³)	116
8.1. Pasif Örnekleyicilerin Validasyon Çalışmaları Kapsamında Ele Alınan Parametreler ve Değerlendirmeleri	132

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler:

- A : Difüzyon yolu kesit alanı (cm²)
- C : Işık hızı (cm/s)
- C_a : Absorban madde üzerindeki bileşen derişimi (µg/m³)
- C₀ : Örneklene ortamdaki kirletici bileşen derişimi (µg/m³)
- CV : Varyans katsayısı (%)
- D : Kirletici bileşen difüzyon katsayısı (cm²/s)
- E_D : Difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
- E_p : Taşınım için gerekli aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
- ΔF : Radyasyon akısı (W/m²)
- ΔG^o : Bir reaksiyonun standart koşul serbest enerjisi (kJ/mol)
- ΔH : Membrandaki analit çözeltisi ısısı (kcal/mol)
- ΔH^o : Entalpi değişimi (kJ/mol)
- h : Planck sabiti (J/s)
- hv : Güneş ışınları
- k : Kalibrasyon sabiti
- L : Difüzyon yolu uzunluğu (cm)
- L_M : Membran kalınlığı (cm)
- M : Kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesinde yardımcı moleküller
- NO_x : Azot oksitler
- ppm : Milyon hacimde bir hacim
- ppb : Bilyon hacimde bir hacim
- p₁ : Membran yüzeyi etrafındaki bileşenin kısmi basıncı
- Q : Absorplanan bileşen miktarı (µg)
- ® : Kayıtlı
- S : Geçirgenlik katsayısı (cm²/dak)
- t : Örnekleme süresi (s)
- T : Mutlak sıcaklık (K)
- TM : Ticari
- t_R : Yanıtlama süresi (s)

ΔT_s	: Ortalama sıcaklık değişimi ($^{\circ}C$)
τ	: Zaman sabiti
ν	: Varyans
\bar{x}	: Aritmetik ortalama
λ	: Foton dalga boyu

Kısaltmalar:

A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
AOT	: Accumulation over threshold (Eşik değer üzerindeki kümülatif değer)
ASTM	: American Society For Testing And Materials
BTX	: Benzen, toluen, ksilen
CARB	: Karbonil bileşikleri
CEH ALPHA	: Adapted Low-cost Passive High Absorption
CI	: Carburetor Ignition (Dizel)
DB	: Dobson birimi
DBA	: 10,10'-Dimethyl-9,9'-biacridylidene (10,10'-dimetil-9,9'-biakridiliden)
DIAL	: Differential Absorption Lidar
DOAS	: Differential Optical Absorption Spectroscopy (Diferansiyel Optik Absorpsiyon Spektroskopisi)
DPE	: 1,2-Di(4-pyridyl)Ethylene (1,2-Di(4-piridil)Etilen)
EPA	: Environmental Protection Agency (Amerikan Çevre Koruma Ajansı)
ES	: Exposure standard (maruziyet standart değeri)
EU	: European Union (Avrupa Birliği)
HKKY	: Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği
ISO	: International Standardization Organization (Uluslar arası Standardizasyon Organizasyonu)
IVL	: Swedish Environmental Research Institute (İsveç Çevre Araştırma Enstitüsü)
KFME	: Katı faz mikroekstraksiyon

KVS	: Kısa vadeli sınır değerler
LIF	: Laser induced fluorescence (Lazer indüklenmiş floresans)
MBTH	: 3-Methyl-2-benzothiazoline hydrazone (3-metil-2-benzotiazolinon aseton azin)
NBKI	: Neutral Buffered Potassium Iodide (Nötral Tamponlanmış Potasyum İyodür)
NMHC	: Metan içermeyen hidrokarbon
PAN	: Peroksiasetil nitrat
p-ATP	: p-acetamidophenol (p-asetamidofenol)
PE	: Polyethylene (polietilen)
PM	: Partikül madde
POCP	: Photochemical Ozone Creation Potential (Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli)
PTFE	: PolyTetraFluoroEthylene (politetrafloroetilen)
RH	: Relative humidity (bağıl nem)
ROC	: Reactive Organic Carbon (reaktif organik karbon)
SI	: Spark Ignition (Kıvılcım ateşlemeli)
STEL	: Short term exposure limit (kısa süreli maruziyet limit değeri)
TEA	: Triethanol amine (trietanolamin)
TWA	: Time-weighted average (zaman ağırlıklı ortalama)
UK	: United Kingdom (Birleşik Emirlikler)
UOB	: Uçucu organik bileşikler
US	: United States (Birleşik Eyaletler)
USA	: United States of America (Amerika Birleşik Eyaletleri)
USSR	: The Union of Soviet Socialist Republics (Sovyet Sosyalist Cumhuriyetleri Birliği)
UV-B	: 290–320 nm aralığındaki ultraviyole radyasyonu
UVS	: Uzun vadeli sınır değerler
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
WSP	: Wind Speed Probability (rüzgar hızı)

1. GİRİŞ

Yanma sürecinde yüksek sıcaklık bölgesinde oluşan NO ile bunun daha ileri oksitlenme ürünü olan NO₂ gazlarının toplamından oluşan azot oksitler (NO_x), motorlu taşıtlardan kaynaklanan en önemli kirletici bileşenler arasında yer almaktadır. En yaygın görülen azot oksit bileşiği olan NO₂, asit yağışlarına olan katkısı ve fotokimyasal duman oluşumunda önemli rol oynaması nedeniyle en önemli atmosferik kirletici bileşenler arasında yer almaktadır.

Fotokimyasal duman içerisinde yer alan en toksik bileşen ise troposferik ozondur (O₃). Atmosferik ozonun yaklaşık % 10'luk kısmını oluşturan troposferik ozon, özellikle azot oksit (NO_x) ve uçucu organik bileşik (UOB) kaynaklarının yoğun olarak bulunduğu büyük şehirlerde fotokimyasal mekanizma ile oluşmaktadır. "Kötü huylu ozon" olarak da adlandırılan troposferik ozon, insan sağlığı ve doğal ekosistemler üzerinde doğrudan negatif etkilere sahiptir.

Çok çeşitli kaynaklardan atmosfere salınan NO₂, ozon gibi hava kirletici bileşenlerin alıcı ortam üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve bu bileşen derişimlerinin belirlenen sınır değerleri aşp aşmadığının izlenmesi, monitorlama çalışmalarını gerektirmektedir. Monitorlama çalışmaları için ölçüm ağının kurulması ve bu ağın sürekli aktif halde tutulması büyük miktarlarda ilk yatırım masrafı gerektirmekte ve sürekli işletim masrafları da oldukça büyük yekünler tutabilmektedir. Özellikle, kırsal ve uzak noktalarda sürekli hava kalitesi ölçümlerinin yapılması, ölçüm cihazlarının maliyetinden dolayı sınırlı kalmaktadır.

Pasif örnekleyicilerin basit, kolay taşınabilir ve ucuz olmalarının yanı sıra, elektrik gücüne ihtiyaç duyulmaksızın örnekleme imkanı sağlamaları, bölgesel ölçekli hava kalitesi ölçümlerinde pasif örnekleyicileri diğer monitorlama metotlarına oranla daha çok kullanılabilir hale getirmektedir. Ayrıca, pasif örnekleyiciler kullanılarak birçok noktada eşanlı olarak ölçüm yapılabilmesi, herhangi bir kirletici bileşenin farklı ekosistemler üzerindeki etkisini aynı periyotta görebilmeyi mümkün kılmaktadır. Bu tür örnekleyicilerin kullanımıyla birkaç saatten birkaç haftaya kadar değişen zaman dilimleri için ortalama derişim değerlerini belirleyebilmek de mümkün olmaktadır.

Bu çalışma kapsamında,

- Atmosferik NO₂ ve ozonun monitorlanmasında kullanılmak üzere yeni pasif örnekleyicilerin geliştirilmesi,
- Geliştirilen pasif örnekleyicilerin dış ortam validasyon ve performans değerlendirme çalışmalarının gerçekleştirilmesi,
- Validasyon çalışmaları kapsamında tekrarlanabilirlik, doğruluk, örnekleme hızı, örnekleme süresi, kör (blank) örnekleyici kullanımı, minimum dedeksiyon limiti gibi parametrelerin değerlendirilmesi,
- Performans değerlendirme çalışmaları kapsamında, örnekleyicilerin kendi aralarında ve satın alınan pasif örnekleyicilerle (Gradko) karşılaştırılması,
- Eskişehir merkez ilçe sınırları içerisinde belirlenen altı noktada, açık ortam NO₂ ve ozon derişimlerinin zamana ve mekana bağılı ölçüm çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve
- Elde edilen ölçüm sonuçlarının kentsel hava kalitesinin değerlendirilmesi amacıyla kullanılması amaçlanmıştır.

2. AZOT OKSİTLER

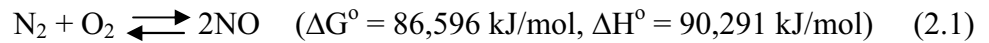
2.1. Atmosferdeki Azot Bileşikleri

Azot, atmosferde en çok bulunan ve bitki ve hayvanların gelişiminde rol oynayan elementler arasında yer almasının yanı sıra oluşturduğu bazı bileşiklerin asit yağmuru, küresel ısınma ve kentsel sis gibi çevresel problemlere yol açmasından dolayı önemli bir bileşendir.

Atmosferde büyük oranda moleküler azot (N₂) şeklinde bulunmasına rağmen, oksitlenmiş ve indirgenmiş formlarda azot bileşikleri de daha az oranlarda atmosferde yer almaktadır. İndirgenmiş bileşikler NH₃ (amonyak) ve amonyum (NH₄⁺); oksitlenmiş bileşikler ise nitroz oksit (N₂O), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), nitroz asit (HNO₂), nitrik asit (HNO₃), peroksiasetil nitrat (PAN) ve partiküler nitrat (NO₃⁻) olarak sınıflandırılabilir [1].

Evrensel azot döngüsü içerisinde yer alan ve açık ortam atmosferinde bulunan çeşitli azot bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [2].

- **Azot oksitler (NO_x = NO + NO₂):** Atmosferde daha çok N₂O, NO ve NO₂’ye rastlanmasına rağmen, hava kirletici olarak NO ve NO₂ iki önemli bileşendir ve bu iki gazın karışımı “NO_x” sembolü ile gösterilmektedir. Fotokimyasal oksitleyicilerin oluşumunda önemli rol oynayan azot oksitlerin en önemli kaynağı yakma prosesleridir. Otomobiller, kömür ve doğalgaz güç tesisleri, endüstriyel kazanlardan atılan atık gazlar 500–1500 ppm NO ve 50–150 ppm NO₂ içermektedir [3]. Buradan da anlaşıldığı gibi antropojenik kaynaklardan gelen atık gazların temel bileşeni NO gazıdır. Bu gazın proses esnasında oluşum tepkimesi 2.1 nolu eşitlik ile verilmektedir [3].



Çizelge 2.1. Azot Oksitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [2]

Oksit	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) ^{a,b,c}	Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) ^{a,b}	Sudaki Çözünürlüğü 0°C , ($\text{cm}^3/100\text{g}$) ^b	Oluşum Entalpisi (kcal/mol) ^d	Entropi ($\text{cal/mol}\cdot^{\circ}\text{C}$) ^d
NO	30,01	-163,6	-151,8	7,34	21,58	50,35
NO ₂	46,01	-11,2	21,2	H ₂ O ile reaksiyona girerek HNO ₂ ve HNO ₃ oluşturur	7,91	57,34
N ₂ O	44,01	-90,8	-88,5	130,52	19,61	52,55
N ₂ O ₃	76,01	-102	47 (ayrışır)	H ₂ O ile reaksiyona girerek HNO ₂ oluşturur	19,80	73,91
N ₂ O ₄	92,02	-11,3	21,2	H ₂ O ile reaksiyona girerek HNO ₂ ve HNO ₃ oluşturur	2,17	72,72
N ₂ O ₅	108,01	30	3,24 (ayrışır)	H ₂ O ile reaksiyona girerek HNO ₂ oluşturur	2,7	82,8
HNO ₂	47,01	-	-	-	-	-
HNO ₃	63,01	-42	83	-	-32,1	63,7
PAN (CH ₃ COONO ₂)	121,06	-	-	-	-	-
NH ₄ NO ₃	80,04	169,6	210 (11 torr basınçta)	118,3 g/100 cm ³ H ₂ O	-87,37	36,11

a: Matheson Gas Data Book (Matheson Company, 1966)

b: Handbook of Chemistry and Physics (Weast v.d., 1986)

c: 0°C ve 1 atm basınç

d: 25°C ve 1 atm basınç

Azot dioksit (NO₂), NO gazının oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Çizelge 2.2’de çeşitli konsantrasyonlardaki NO gazının NO₂ gazına dönüşme oranları ve süreleri verilmektedir.

Çizelge 2.2 Çeşitli Konsantrasyonlardaki NO Gazının % 20 Oksijen ve 20 °C Atmosfer Koşullarında NO₂ Gazına Dönüşme Oranı ve Süresi [4]

Havadaki NO derişimi (ppm)	Dönüşme Oranları ve Süreleri		
	% 25	% 50	% 90
10000	8,4 saniye	24 saniye	3,6 dakika
1000	1,4 dakika	4 dakika	36 dakika
100	14 dakika	40 dakika	6 saat
10	2,3 saat	7 saat	63 saat
1	24 saat	72 saat	448 saat

NO, suda çözünürlüğü oldukça düşük olan renksiz, kokusuz bir gazdır ve yakma proseslerinden çıkan bir yan üründür. Özellikle yakma havasındaki moleküler azotun yüksek sıcaklıktaki oksidasyonu ile kömür, fuel-oil gibi fosil yakıtlar içerisinde bulunan azotun oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Atmosferdeki azot oksitlerin temel kaynağı olan yakma prosesleri sonucu % 90–95 oranında NO açığa çıkmaktadır [2].

NO₂, kırmızı-kahverengi, keskin kokulu ve korozif özelliğe sahip bir gazdır. Yakma prosesinden kaynaklanan toplam NO_x emisyonunun hacimce % 5-10’luk kısmını NO₂ oluşturmaktadır [2].

NO ve NO₂ arasında gerçekleşen dönüşümler, fotokimyasal duman oluşumunun temelini oluşturmaktadır. NO₂’nin güneş ışığı ile fotolizi sonucunda NO ve oksijen atomu oluşmaktadır, oluşan oksijen atomu ise oksijen molekülüne eklenerek ozonu oluşturmaktadır. Direkt olarak gözle görülemeyen ozon, fotokimyasal duman içerisinde en toksik bileşendir.

• **Reaktif odd azot bileşikleri (NO_y):** Karmaşık yapıdaki gaz faz azot oksit bileşikleri, reaktif azot bileşikleri (NO_y) olarak adlandırılır. NO_y, azot oksitler (NO_x=NO+NO₂) ile bu bileşiklerin atmosferik oksidasyonu sonucu oluşan nitrik asit (HNO₃), nitröz oksit (N₂O), nitrat radikali ([•]NO₃), diazotpentaoksit

(N_2O_5), peroksinitrik asit (HNO_4), peroksiasetil nitrat (PAN, ($RC(O)OONO_2$)), alkil nitratları ($RONO_2$) ve peroksialkil nitratları ($ROONO_2$) gibi diğer bileşiklerin toplamı olarak ifade edilmektedir. Diazot monoksit (N_2O) ve amonyak (NH_3), reaktif azot bileşikleri olarak değerlendirilmez.

Çalışmalar, NO_x 'in NO_y türlerine dönüşmesi için gerekli ortalama sürenin, 4–20 saat olduğunu göstermektedir [5]. Toplam NO_y ölçümü, atmosferdeki toplam oksitlenmiş azot içeriğinin de ölçümünü sağlaması açısından önemlidir.

Şehirlerdeki ve otoyollardaki trafik, açık alanlardaki NO_y kirliliğine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Bu durumda, NO_y bileşiklerinin derişimi ve kompozisyonu meteorolojik ve atmosfer kimyası koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

- **NO_z** : Azot oksitlerin yükseltgenmiş türlerinden bir diğeri de NO_z 'dir. NO_z , $NO_y - NO_x$ olarak tanımlanmaktadır. Atmosferdeki uçucu organik bileşik (UOB) derişimlerinin kontrolünde açık ortam NO_y ölçümlerine dayalı bir yol izlenmektedir ve NO_y ölçümleri NO_x , NO_z , ozon, NO, UOB, H_2O_2 ve nitrik asit ölçümlerinin tamamını içermektedir.

- **Nitröz oksit (N_2O)**: N_2O , özellikle topraktaki bakteriyel aktiviteler olmak üzere doğal kaynaklardan atmosfere verilen ve yüksek derişimlerde hafif bir kokuya sahip renksiz bir gazdır. Güldürücü gaz olarak da adlandırılan N_2O gazının en önemli kaynağı tropik topraklardır ve bu kaynaklardan yaklaşık olarak yılda 4 Tg (N) atmosfere verilmektedir [5]. Bunun dışında okyanuslar, biyokütle yanması, tarımsal aktiviteler ve endüstriyel prosesler de N_2O gazı kaynakları arasında yer almaktadır.

N_2O , CO_2 ve H_2O 'ya oranla çok daha düşük derişimlerde bulunmasına rağmen, uzun atmosferik kalış süresi (120 ± 30 yıl gibi) ve molekül başına yüksek oranda enerji absorplama kapasitesi nedeniyle oldukça etkili bir sera gazıdır.

N_2O gazı troposferde inert durumdadır. Stratosferde ise büyük oranda (~%90) fotokimyasal bozunma veya stratosferik ozonun fotolitik olarak ayrışması ile oluşan oksijen atomları ile oluşturduğu reaksiyonlar ile tüketilmektedir [3].

- **Nitrik asit (HNO_3)**: HNO_3 , gaz halde renksiz bir asittir ve troposferde fotokimyasal olarak oldukça kararlıdır. HNO_3 , OH ve NO_2 arasındaki reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Sudaki çözünürlüğünün iyi olmasından dolayı su damlaları

içinde kolay bir şekilde biriktirilmekte ve buna bağlı olarak da asit birikimine önemli oranda katkıda bulunmaktadır. Islak ve kuru çökme, fotoliz, OH radikalleri ($\cdot\text{OH}$) ile ve amonyum nitrat aerosolünün oluşumu için amonyak ile gerçekleşen reaksiyonlar, HNO_3 'ün tüketildiği fiziksel ve kimyasal olaylardır [2].

- **Nitröz asit (HNO_2):** HNO_2 , atmosferde yer alan NO ve NO_2 'nin suyla reaksiyonu sonucu oluşur. Ancak, bu bileşen gündüz saatleri boyunca fotoliz yoluyla NO ve hidroksil radikalini ($\cdot\text{OH}$) oluşturduğu için, atmosferik derişimleri sınırlı kalmaktadır [2].

- **Amonyak (NH_3):** NH_3 , azotun tamamen indirgenmiş bir formudur. Keskin bir kokusu bulunan renksiz bir gazdır. NH_3 gazı suda çözünerek amonyum (NH_4^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarını oluşturur. Atmosferde ise NH_3 , hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) ile reaksiyona girerek NO_x 'e dönüşmektedir [2].

- **Amonyum nitrat (NH_4NO_3):** Gaz fazdaki amonyak, nitrik asitle reaksiyona girerek NH_4NO_3 'ü oluşturur. NH_4NO_3 , oda sıcaklığında katı fazdadır. Amonyak gibi suda çözünürlüğü yüksektir ve su damlaları tarafından absorplanabilmektedir. Böylelikle var olan partiküllerin yoğunlaşmasına dayalı olarak aerosol oluşumuna neden olmaktadır [2].

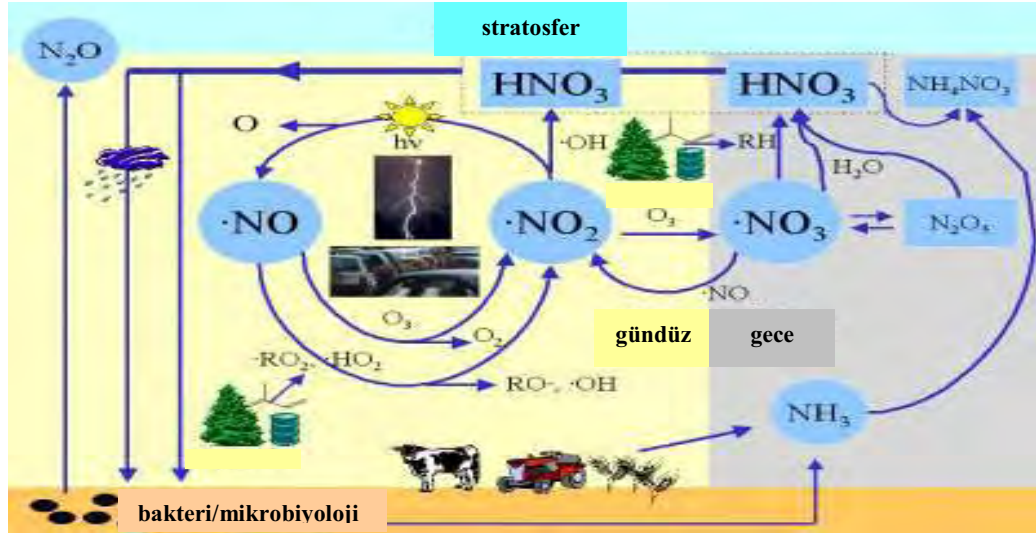
- **Peroksiasetil nitrat, PAN ($\text{CH}_3\text{COONO}_2$):** PAN'lar, oksijen, azot ve kısa hidrokarbon zincirleri içeren organik bileşiklerdir ve organik peroksit radikalleri ($\cdot\text{RCOO}$) ile NO_2 'nin birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Troposferde bulunan en yaygın organik nitrat olan PAN'ın NO_2 , asetil peroksi radikalleri ($\cdot\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$) gibi bileşenlere ayrılması, sıcaklığa bağlı reaksiyonlar uyarınca gerçekleşmektedir. Özellikle bitkiler üzerinde etkili olan PAN'ın, 1 ppm seviyelerinde büyük zararları söz konusudur [2].

- **Organik nitrit ve nitratlar:** Açık ortam atmosferinde çok sayıda organik nitrit (RNO_2) ve nitrat (RNO_3) yer almaktadır. Burada R; CH_3 , CH_2CH_3 , benzil ve benzeri bir alkil grubudur. Bunların bir kısmı atmosfere doğrudan verilirken, bir kısmı ise atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır [2].

- **Diazot pentoksit (N_2O_5):** NO_3 ve NO_2 'nin reaksiyonu sonucu oluşan ve gece saatlerinde atmosferde bulunan bir bileşiktir. Açık ortam atmosferinde N_2O_5 suyla reaksiyona girerek HNO_3 'ü oluşturmaktadır.

2.2. Azot Oksitlerin Atmosferdeki Dönüşüm Reaksiyonları ve Fotokimyasal Duman Oluşumu

Bölüm 2.1’de azot bileşenine ait bahsedilen özelliklerden dolayı, azot bileşikleri arasında meydana gelen reaksiyonların anlaşılması oldukça önemlidir. Meydana gelen redoks kimyasal reaksiyonları, doğada bulunan azot bileşiklerinin sınıflandırılmasında önemli bir yere sahiptir ve bu reaksiyonların gerçekleşmesinde güneş ışıkları önemli bir rol oynamaktadır. Birçok azot bileşiğini içeren evrensel azot döngüsü Şekil 2.1’de gösterilmektedir



Şekil 2.1. Azot Bileşikleri Arasında Atmosferde Gerçekleşen Azot Döngüsü [6]

Azot oksitlerin atmosferdeki dönüşümleri, ozon ve diğer oksitleyicilerin oluşum veya tüketimine dayalı kompleks reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Atmosferin daha düşük katmanlarında baskın olarak bulunan NO, NO₂, HNO₃ gibi oksitlenmiş azot bileşiklerinin atmosferik derişimleri güneş ışığı şiddeti, sıcaklık, kirletici emisyonları ve bu emisyonların oluşumundan itibaren geçen süre v.b. parametrelere bağlı olarak değişmektedir.

Yakma prosesleri sonucu yüksek oranlarda açığa çıkan NO'nun troposferdeki ortalama kalış süresi yalnızca dakikalar bazen de saniyeler mertebesindedir ve atmosferik oksijen ile 2.2 nolu reaksiyona göre oksitlenmektedir [2].



Düşük NO derişimlerinde bu tepkime yavaş gerçekleşmektedir ve NO>1 ppm derişimlerinde daha fazla önem kazanmaktadır. Derişim değerleri 1 ppm'in altında olduğu durumda ise, NO'nun NO₂'ye oksitlenmesi iki farklı yolla gerçekleşebilmektedir. 2.3–2.5 nolu reaksiyonlar, NO'nun NO₂'ye oksitlendiği bir mekanizmayı göstermektedir [2].



Ozon, 2.4 ve 2.5 nolu reaksiyonlara göre güneş ışığı varlığında NO₂'nin fotolizi sonucu oluşmaktadır.



NO'nun NO₂'ye oksitlendiği diğer bir reaksiyonda ise organik bileşikler yer almaktadır. Atmosferdeki organik bileşikler, UOB (uçucu organik bileşikler), ROC (reaktif organik karbon) ve NMHC (metan içermeyen hidrokarbonlar) olarak sınıflandırılabilir. Kentsel bölgeler özellikle azot oksitler ve ROC kaynağı olarak nitelendirilmektedir. Bu bileşikler ve uygun atmosferik koşulların bulunduğu durumlarda fotokimyasal duman “photochemical smog” oluşumu gerçekleşmektedir. Duman oluşumunu sağlayan reaksiyonlar, serbest radikallerin oluşumuna neden olan fotolitik reaksiyonlar ile başlamaktadır. Ozonun fotolizi 2.6 nolu reaksiyon uyarınca gerçekleşmektedir [2].



O*, uyarılmış oksijen atomudur ve su ile reaksiyonu sonucu hidroksil radikali (·OH) oluşmaktadır.



Aldehitlerin fotolizi de OH oluşumuna neden olmaktadır. Motorlu taşıt egzozları, ROC türlerinin OH ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar atmosferdeki aldehit oluşum kaynaklarıdır. OH, atmosferin alt katmanlarındaki en önemli oksitleyici faktördür. Tüm organik bileşiklerle reaksiyona girerek 2.8 ve 2.9 nolu reaksiyonlar gereği H₂O ve organik radikaller oluşturmaktadır [2]. Burada R; CH₃, CHO, CH₂CH₃, v.b. organik gruptur.



RO₂, NO'yu oksitleyerek NO₂'ye dönüştürmektedir [2].



HO₂ veya RO₂ oluşumunu sağlayan reaksiyonlar, RO varlığında gerçekleşmektedir. Oluşan HO₂ ile NO'nun reaksiyonu sonucu NO₂ ve OH oluşmaktadır [2].

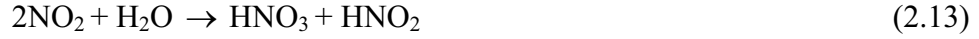


Atmosferde kısa kalış sürelerine (~1-8 gün) sahip azot oksitler fotokimyasal reaksiyonlarda önemli bir yere sahip olmakla birlikte, bu bileşiklerin reaktif organik bileşiklerle ve güneş ışığı ile etkileşimleri sonucu, daha önce de belirtildiği üzere, troposferik ozon ve kentsel bölgelerde sis oluşmaktadır [3]. Fotokimyasal duman oluşumunu sağlayan reaksiyonlarda atmosfere verilen NO_x miktarı, oluşabilecek nihai O₃ miktarını belirlemektedir. Özellikle, güneşli iklime sahip ve emisyon dispersiyonunun düşük seviyede gerçekleştiği büyük şehirlerde (Los Angeles, Mexico City v.b.) 200 ppb'nin üzerinde O₃ derişimlerine sıklıkla rastlanmamaktadır [2].

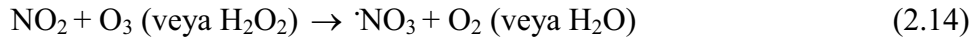
NO₂, birçok süreçle atmosferden uzaklaştırılabilir. Bunlardan başlıcaları; kuru çökme ve OH radikalleri ([•]OH) ile HNO₃'e oksitlenmesidir [1].



NO₂ aynı zamanda yüzeylerde oluşan su ile de reaksiyona girerek HNO₂ ve HNO₃ oluşumu ile uzaklaştırılabilmektedir [1].



Fotoliz prosesi ise sadece gündüz saatlerinde gerçekleşmektedir. Gece saatlerinde NO₃ radikalinden ($\cdot\text{NO}_3$) oluşan N₂O₅ ile su arasında heterojen bir reaksiyon gerçekleşmekte ve HNO₃ oluşmaktadır [1].



HNO₃, yüzeylerde hızlı bir şekilde birikmektedir ve NH₃ ile kolayca reaksiyona girerek partikül şeklindeki amonyum nitratı oluşturmaktadır. HNO₃'ün atmosferden uzaklaşması, kuru ve yaş çökme prosesleri uyarınca gerçekleşmektedir. NO₂'nin sulu aerosollerde HNO₃ olarak uzaklaştırılması, kentsel çevrelerde meydana gelen yağışların asidik özellik göstermesinde NO_x'lerin önemini ortaya koymaktadır [1].

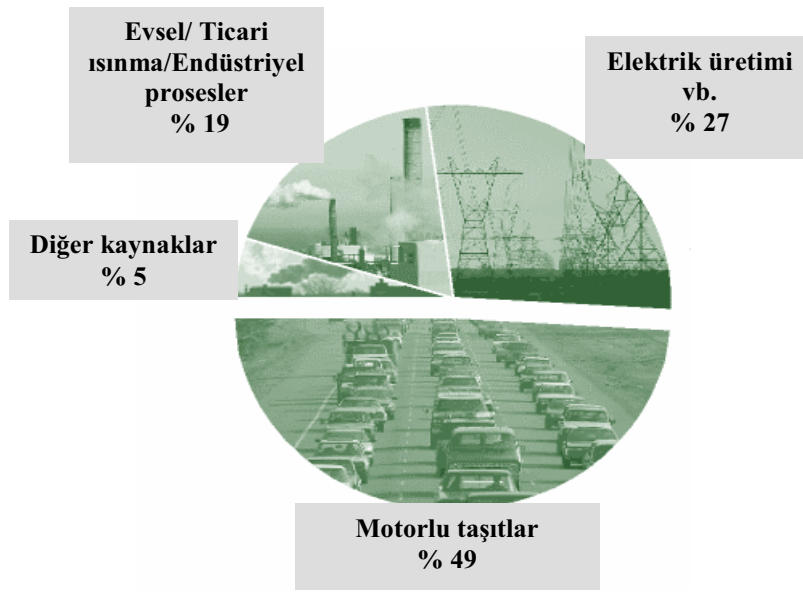
2.3. Azot Oksitlerin Kaynakları

Atmosferdeki NO_x emisyonlarının bir kısmı toprak ve sudaki anaerobik biyolojik faaliyetler, şimşek ve volkanik aktiviteler, atmosferin üst katmanlarındaki azot bileşiklerinin fotokimyasal ayrışması gibi doğal kaynaklardan, bir kısmı ise antropojenik kaynaklardan ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.2'de azot oksit kaynakları ve etki yüzdeleri verilmektedir.

2.3.1. Doğal kaynaklar

Şimşek: Şimşek, ilk olarak Von Liebig tarafından atmosferik azotun bağlanmasına neden olan doğal bir mekanizma olarak tanımlanmasından (1827) itibaren temel bir NO_x kaynağı olarak görülmektedir. Azot ve oksijenin NO_x

oluşturabilmesi için, yıldırım ve şimşek esnasında açığa çıkan enerji yeterlidir. Atmosferdeki elektrik yükleri, azot moleküllerinin termal olarak ayrılması sonucu azot oksitleri oluşturmaktadır. Birtakım deneysel çalışmalar harcanan enerji (joule) başına $6 \cdot 10^{16}$ molekül NO_x açığa çıktığını ortaya koymuştur. Şimşek çakmasına bağlı olarak atmosferdeki NO_x artışını gösteren çalışmalar ilk olarak Noxon (1976) tarafından gerçekleştirilmiştir [2]. Bu çalışma, Çizelge 2.3’de verilen birçok çalışmaya temel teşkil etmiştir.



Şekil 2.2. Azot Oksit Kaynakları ve Etki Yüzdeleri [7]

Topraktaki mikrobiyal faaliyetler: Mikroorganizmaların sudaki ve topraktaki hareketleri NO_x 'in küresel oluşumunun bir parçasıdır. Bu hareketler nitrifikasyon ve denitrifikasyon olarak açıklanabilir. Nitrifikasyon, amonyağın nitrate ve nitrit iyonlarına dönüşmesiyle sonuçlanan bakteriyel bir etkinliktir ve bu işlem O_2 'nin var olduğu ortamda gerçekleşir. Denitrifikasyon ise nitrat ve nitrit iyonlarının oksijensiz veya düşük oksijen derişimlerinde gaz oksitlere ve elementel azota indirgendiği bakteriyel bir işlemdir.

Slemr ve Seiler (1984) tarafından gerçekleştirilen çalışmalar, topraktan NO_x açığa çıkmasında toprak sıcaklığı ve nem içeriğinin etkili parametreler olduğunu göstermiştir. Toprakta gübre kullanımı, atmosfere verilen NO_x miktarını

artırmaktadır. NO_x oluşturma potansiyeli açısından, amonyum içeren gübreler, nitrat içeren gübrelere beş kat daha etkilidir. Bu da NO_x kaynağı olarak nitrifikasyonun denitrifikasyona göre daha önemli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Slemr ve Seiler (1984) tarafından, bitki örtüsüz doğal topraklardan NO ve NO₂ olarak 20 µg/m²saat azot oksit atmosfere verildiği ortaya konmuştur [2].

Okyanuslar: Yapılan bazı ölçümler ve literatür çalışmaları, denizlerin NO kaynağı olarak çok düşük bir katkıya sahip olduğunu göstermektedir. Zafiriou ve McFarland (1981) tarafından yapılan çalışmalarda özellikle yüksek nitrit derişimine sahip bölgelerde, güneş ışığı varlığında nitritin fotokimyasal ayrışması sonucu NO oluştuğu ve buna bağlı olarak deniz suyunun NO açısından aşırı doygunluğa ulaştığı gözlenmiştir. Bu koşullarda açığa çıkan NO'nun emisyon hızı ise $1.3 \cdot 10^{12}$ molekül/m²saniye'dir [2].

Şimşek, topraktaki faaliyetler ve okyanuslardan kaynaklanan NO_x emisyonları dünya geneli ve Kuzey Amerika için Çizelge 2.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Dünya ve Kuzey Amerika'da Şimşek, Toprak ve Okyanuslardan Kaynaklanan NO_x Emisyonları [2]

	Dünya Geneli (10⁶ ton/yıl)	Kuzey Amerika (10⁶ ton/yıl)	Kaynak
Şimşek	8,6 (2,6-26) 18 13 (7-26)	1,7 1 (0,3-2)	Borucki & Chameides (1984) Albritton v.d. (1984) Kowalczyk & Bauer (1981); Placet v.d. (1991)
Toprak	50 (NO ₂) 30 (NO) 36	2	Lipschultz et al. (1981) Levine et al.(1984);Galbally&Roy (1978) Slemr & Seiler (1984) Placet et al. (1991)
Okyanus	0,35		Zafiriou&McFarland (1981);Logan (1983)

2.3.2. Antropojenik kaynaklar

NO_x kirliliğine neden olan antropojenik kaynakların başında motorlu araçlar ve fosil yakıt kullanımı gelmektedir. Endüstriyel kazanlar, insineratörler, nitrik asit ve diğer azot kimyasallarının üretimi, elektrik üretimi, maden yataklarında patlayıcıların kullanımı v.b. kaynaklar da diğer antropojenik kaynaklar arasında yer almaktadır.

Dünya genelinde antropojenik kaynaklardan atmosfere verilen NO_x emisyonları ortalama 50 milyon ton/yıl olduğu bilinmektedir. US'de yılda yaklaşık olarak 20 milyon ton NO_x oluşmaktadır ve bu emisyonun % 40'ı hareketli kaynaklardan (trafik) gelmektedir. Sabit kaynaklardan açığa çıkan 11–12 milyon ton NO_x emisyonlarının % 30'u büyük endüstriyel fırınlardan ve % 70'i ise elektrik üretim faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır [8].

Yakıt yakılması: Antropojenik kaynaklardan açığa çıkan emisyonların % 50'si motorlu araçlar ve fosil yakıt kullanımından kaynaklanmaktadır. Yakıt yakılması katı, sıvı ve gaz yakıtların her tür yakma düzeninde yakılmasını kapsar. Yakıt yakılması dört grupta ele alınabilir. Bunlar;

- Motorlu araçlar,
- Evsel amaçlı (ısınma v.b.),
- Endüstride enerji ve buhar temini ve
- Elektrik santralleri

olarak gruplandırılabilir.

Fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan yıllık NO_x miktarı, kömür, fuel oil ve doğal gazın dünya genelindeki tüketimi ve çeşitli yakma prosesleri için geçerli emisyon faktörleri kullanılarak belirlenmektedir. Proses işletim koşullarında gerçekleşebilecek değişiklikler göz önüne alınarak emisyon faktörleri \pm %30 doğrulukta belirlenmelidir. US EPA (1993) verilerine göre dünya genelinde yakıt tipine bağlı olarak açığa çıkan NO_x emisyonları Çizelge 2.4'de verilmektedir.

Çizelge 2.4'den de görüldüğü üzere NO_x emisyonlarının fosil yakıtlar dışındaki diğer bir kaynağı da biyokütle yakılmasıdır. Biyokütle yakılması en çok bitki, çalı v.b. yakılmasını içeren tarımsal biyokütle yakılması faaliyetleri ile gerçekleşmektedir. Orman yangınlarının veya yakıt olarak odun yakılmasının NO_x emisyonlarına katkısı daha azdır. Doğal yangınlar veya odun yakılması sonucu oluşan sıcaklık, çoğu zaman atmosferdeki azot bileşiklerinin oksitlenmesini sağlayacak kadar yeterli olmamaktadır. Bundan dolayı, açığa çıkan emisyonlar çoğunlukla yakıtın içeriğindeki sabit azottan kaynaklanmaktadır. Logan (1983) tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu azot emisyon faktörleri ot

ve tarımsal atıkların yakılması için 1,3 g azot/kg yakıt, orman yangınları için 0,6 g azot/kg yakıt, odun v.b. yakılması için 0,4 g azot/kg yakıt olarak belirlenmiştir[2]. Belirlenen bu değerler yakıt amacıyla kullanılan malzemenin azot içeriğindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Fosil yakıt kullanımı sonucu açığa çıkan NO_x emisyonlarının belirlenmesine yönelik çalışmalara göre, 1980 yılı için dünya genelinde azot olarak toplam 22 milyon ton emisyon atmosfere verilmiştir. milyon ton/yıl azot olarak ön sırada yer alan ülkeler; USA (6,4), USSR (4,4), Çin (1,7), Japonya (0,80) ve Almanya (0,66) olarak belirtilmiştir [2]. Fosil yakıt tüketimi ile atmosfere verilen NO_x emisyonlarının % 95'lik kısmı kuzey yarımküreden kaynaklanmaktadır.

Daha önce de belirtildiği gibi antropojenik kaynaklar arasında atmosferdeki NO_x kirliliğine en büyük katkıyı motorlu taşıtlar sağlamaktadır. Bu yüzden, büyük şehirler gibi trafiğin yoğun olduğu bölgelerde atmosfere verilen azot oksit emisyonları yüksek değerlere ulaşmaktadır. Örneğin, Los Angeles'da meydana gelen asit yağmurlarının ana kaynağı otomobiller olarak belirlenmiştir [9]. Ayrıca, trafiğin yoğun olduğu bölgelerde bulunan bazı geleneksel parkların, oluşacak hava kirliliğinin bitki ve ağaçlar üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla trafiğe kapatıldığı bilinmektedir.

Ulaşım kaynaklı hava kirliliği, özellikle hava sirkülasyonu sınırlı caddelerde yoğun trafik ile yer seviyesinde birikim yaparak trafik yoğunluğu içinde yer alan kişiler üzerinde doğrudan ve akut etki yapmaktadır.

Genelde hava kirliliğine neden olan motor tipleri hareketli taşıt araçlarında bulunan kıvılcım ateşlemeli (SI) ve dizel (CI) motorlardır. Taşıtların neden olduğu kirlenme taşıtın motor cinsi, kullanım modu, araç yaşı, bakım durumu, ortalama hız, yakıt kullanımı, yakıt cinsi ve trafik durumu gibi çok sayıda faktöre bağlıdır.

Çizelge 2.4. Fosil Yakıt ve Biyokütle Yakılmasından Kaynaklanan NO_x Emisyonları [2]

Yakıt kaynağı	Yıllık Yakıt Tüketimi (10 ⁶ ton)			Emisyon Faktörü ^a		Emisyon miktarı (10 ⁶ ton azot/yıl)			
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	
Fosil yakıtlar									
Kömür	2150	2696	-	1,0-2,8	2,7	3,9	1,9-5,8	6,4	-
Linyit	810	-	-	0,9-2,7	-	1,6	0,8-2,3	-	-
Hafif fuel oil	300	1,39	-	1,5-3,0	2,2 ^b	0,7	0,5-0,9	3,1	-
Ağır fuel oil	470	-	-	1,5-3,1	-	1,1	0,7-1,5	-	-
Doğal gaz	1,04	1,2*10 ⁹ m ³	-	0,6-3,0	1,9 ^b	1,9	0,6-3,1	2,3	-
Endüstriyel kaynaklar	-	-	-	-	-	-	-	1,2	-
Otomobiller	4,1-5,4 * 10 ¹² km	1,0*10 ⁹ m ³	-	0,9-1,2 ^c	8,0 ^b	4,3	3,7-6,4	8,0	-
Toplam						13,5	(8,2-18,5)	19,9	-
Biyokütle yakılması									
Çayır, otlak v.b.	6-14 * 10 ³	2000	1200	1,0	1,7	3,1	1,8-4,3	3,4	2,1
Orman artıkları	2,7-6,7 * 10 ³	4100	2700	1,0-1,6	2,0	2,1	0,8-3,4	8,2	4,7
Odun v.b. yakıtlar	-	850	1100	-	0,5	2,0	1-3	0,4	0,5
Tarım atıkları	-	15	1900	-	1,6	4,0	2-6	0,02	3,3
Toplam						11,2	(5,6-16,4)	12,0	10,6

1 Ehhalt & Drummond 1982 2 Logan 1983 3 Crutzen et al. 1979

a gr azot/kg yakıt

b gr azot/m³ yakıt

c gr azot/km

Endüstriyel kaynaklar: Ham petrolün rafinasyon işlemleri, petrokimya tesisleri, nitrik asit kullanarak bakır ve benzeri metalleri işleyen, kok ve demir-çelik üreten metalürjik tesisler, nitrik asit, patlayıcı madde ve gübre üreten ve kullanan tesisler ile yüksek sıcaklıkta işlem yapan diğer tüm kaynaklar endüstriyel faaliyetten oluşan hava kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Türkiye’deki endüstriyel faaliyetlerin atmosferik NO_x emisyonlarındaki payları % 1–2 civarındadır.

2.4. Azot Oksitlerin Etkileri

2.4.1. İnsanlar üzerindeki etkileri

Atmosferde yer alan azot bileşikleri içerisinde en önemli iki tanesi NO ve NO₂’dir. NO gazı tahriş edici özelliği olmamakla birlikte, açık ortam derişimlerinde (< ,5 ppm) sağlık üzerindeki etkileri oldukça azdır. Atmosferde düşük derişimlerde bulunan NO, hızlı bir şekilde toksik etkiye sahip NO₂ gazına oksitlenmektedir. NO_x’ler arasında insan ve çevre sağlığı açısından asıl önem taşıyan NO₂ gazıdır. NO₂’nin hava kalitesi ve insan sağlığı üzerinde yaptığı olumsuz etkiler Çizelge 2.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. NO₂’nin Hava Kalitesi ve İnsan Sağlığı Üzerinde Yaptığı Olumsuz Etkiler [1]

NO ₂ (ppm)	NO ₂ (µg/m ³)	Süre	Etkiler
, 5	1	Yıllık ortalama	Hava Kalitesi Standardı
,12	24	-	Koku Algılama Sınırı
1,	2	15 dakika	Bronşitte solunum yolları direncinin azalması
2,5	5	2 saat	Sağlıklı kişilerde solunum yolları direncinin azalması
5	1	15 dakika	Akciğerlerde gaz alışverişinin engellenmesi
1	2	-	Koku algılamasının engellenmesi
5	1	-	Geri dönüşümlü bronşiyolitisi
15	3	-	2–3 hafta içinde bronşiyolitisi fibrosa obliterans sonunda ölüm

Birtakım toksikolojik çalışmalar, 188 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altındaki NO_2 derişimlerinin akut etkilerinin nadir olarak görüldüğünü ortaya koymuştur. 376 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün üzerindeki NO_2 seviyelerinde ise akciğer fonksiyonlarında önemli değişimler meydana gelmektedir. Özellikle astım hastaları, azot oksit maruziyetlerine daha hassas yapıya sahip bir gruptur [8].

Hayvanlar üzerinde gerçekleştirilen birtakım çalışmalar, birkaç haftadan birkaç aya kadar uzanan uzun periyotlarda 188 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altındaki NO_2 maruziyetlerinin akciğerler üzerinde etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur. 94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 derişimine altı ay süreyle maruz kalan hayvanlarda kirpiklerin dökülmesi, alveoler doku bozulması, solunum bronşlarının tıkanması ve akciğerlerde meydana gelebilecek bakteriyel enfeksiyonlara karşı hassasiyet artışı gibi etkiler gözlenmiştir [8].

Ayrıca NO_2 , solunum sisteminin savunma mekanizmasına zarar verdiğiinden, bakterilerin akciğer dokularına yerleşip çoğalmasına olanak sağlamaktadır. Bunun sonucunda ise zatürree, grip gibi hastalıklara karşı vücut direnci düşmektedir. Yapılan birtakım çalışmalar azot dioksitin insanlar ve hayvanlar üzerindeki fizyolojik etkilerinin, maruziyet süresi veya maruz kalınan toplam dozdan daha çok, maruz kalınan pik derişimlere bağlı olduğunu göstermiştir.

Azot oksitlerin yukarıda bahsedilen direkt etkilerinden başka insan sağlığı üzerinde dolaylı etkileri de bulunmaktadır. Azot oksitler ve uçucu organik bileşiklerin ısı ve güneş ışığı varlığında gerçekleştirdikleri reaksiyon sonucu oluşan ozon, çocuklar, astım gibi akciğer hastalığı olanlar ve dış ortamda çalışan insanlar üzerinde akciğer dokusuna zarar verecek ve çalışma fonksiyonunu azaltacak olumsuz etkilere sahip bir bileşendir [7]. Ozonun insan sağlığı üzerindeki etkilerine Bölüm 3.6.1'de geniş olarak yer verilmektedir.

Ayrıca, azot oksitler amonyak ve diğer bileşenlerle reaksiyona girerek nitrik asit ve bazı partikülleri oluşturmaktadır. Oluşan partiküller insanların solunum sistemlerini olumsuz etkilediği gibi akciğer dokusuna zarar vermekte ve erken ölümlere neden olmaktadır. Küçük partiküller, akciğerlerin hassas bölgelerine yerleşerek bronşit v.b. solunum hastalıklarının ortaya çıkmasına ve kalp hastalıklarının ilerlemesine neden olmaktadır [7].

Azot oksitler atmosferik reaksiyonlar sonucu nitrik asit oluşturmakta ve oluşan nitrik asit yağmur, kar veya kuru partiküller şeklinde yer yüzeyine ulaşmaktadır. Meydana gelen asit yağışlarının insanlar üzerinde direkt veya dolaylı çeşitli etkileri bulunmaktadır. Deri, göz ve solunum sistemi üzerindeki direkt etkilerinin yanı sıra asit yağmurlarına maruz kalmış su, bitki veya balıkların kullanılması sonucu insan bünyesinde asidik depolanmaya neden olmaları gibi dolaylı etkileri de söz konusudur. Asit yağmurları hakkında detaylı bilgi Bölüm 2.4.4'de yer almaktadır.

2.4.2. Bitkiler üzerindeki etkileri

Azot oksitler bitkiler üzerinde, fotokimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünler yoluyla dolaylı olarak, direkt bitki yaprakları veya toprak tarafından alınıp depolandığında ise doğrudan etkili olmaktadır. Azot oksitlerin bitkiler üzerindeki etkisi bitki dokularının beyazlaşması (chlorosis) veya ölmesi, yaprakların dökülmesi, büyüme hızını ve üretim verimini düşürmesi, ışık yoğunluğu, sıcaklık v.b. dış faktörlere karşı hassasiyeti artırması şeklinde gerçekleşmektedir.

Bitkilerin düşük ışık yoğunluğu (gece, kış mevsimi) ve düşük sıcaklıklarda (\sim °C) hassasiyetleri daha fazladır [2]. Azot oksitler bitkilerin don, kuraklık, rüzgar ve böcek zararlarına karşı hassasiyetini daha da artırmaktadır.

Azot oksitlerin düşük olduğu seviyelerde, uygun iklim koşulları ve besin maddelerinin varlığı biyokütle üretimini artırırken, yüksek seviyelerde ise biyokütle gelişimini olumsuz etkilemektedir.

Azot oksitlere kısa süreli (ortalama 24 saat) maruziyet durumunda belirlenen kritik değer $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, yıllık kritik değer ise $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir [2]. Söz konusu kritik değerler aşıldığı takdirde, azot oksitler bitkiler üzerinde fitotoksik etki yapmaktadır. Aynı zamanda, azot oksitlerin ozon ve organik nitrat gibi diğer fitotoksik maddelerin oluşumunda yer alması tarımsal ürün kayıplarına neden olmaktadır.

Asit yağmurları da toprağın kimyasal ve biyolojik yapısını etkilemesi yönünden bitkiler üzerinde zararlı etkilere sahiptir. Toprağın yapısında bulunan kalsiyum, magnezyum gibi elementleri yıkayarak taban suyuna taşımakta,

toprağın zayıflamasına ve zirai verimin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, asit yağmurları ağaç yapraklarındaki klorofilin yapısını bozarak hücre çeperini parçalayıp özümleme kabiliyetini yavaşlatmakta veya durdurabilmektedir. Buna bağlı olarak ağacın büyümesi ve gelişmesi engellenmektedir [11].

2.4.3. Hayvanlar üzerindeki etkileri

Özellikle memeli hayvanların fizyolojik, metabolik ve yapısal benzerliklerinden dolayı NO_2 'nin birçok hayvan üzerindeki etkisi insanlar üzerindeki etkilerine benzemektedir. Ancak, söz konusu etkilere neden olan NO_x derişimleri ve maruziyet süreleri farklılık gösterebilmektedir.

Başta NO_2 olmak üzere azot oksitlerin birçok hayvan türü üzerinde çeşitli etkileri söz konusudur. Bu etkilerin başlıcaları; bulaşıcı akciğer hastalıklarına karşı savunma mekanizmalarını yavaşlatması, akciğer yapısı, metabolizması ve fonksiyonlarına zarar vermesidir [2].

Asit yağmurları ile göl ve akarsu ortamları asitleşmekte ve bunun sonucunda da balık v.b. canlıların ölümüne neden olmaktadır.

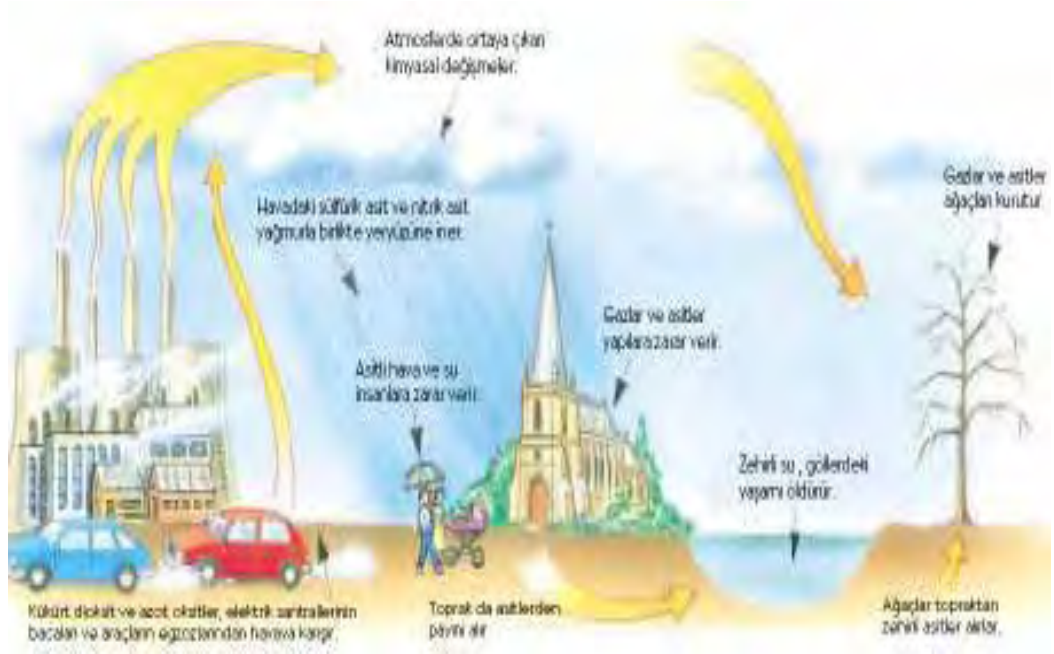
2.4.4. Ekosistemler üzerindeki etkileri

Azot oksitler özellikle bitkiler üzerinde olumsuz etkilere sahip asit yağmurları ve ozon oluşumunda çok önemli bir yere sahiptir.

Atmosfere verilen NO , güneş ışığını absorplayarak gerçekleştirdiği fotokimyasal reaksiyonlar sonucu nitrik asiti oluşturmaktadır. Oluşan nitrik asit yağmur, kar veya kuru partiküller ile kuru ve yağ çökme şeklinde yeryüzüne düşmektedir. Yağ çökmede atmosferde oluşan tüm ürünler, yağmur ve kar içinde çözülmüş halde yeryüzüne taşınırlar. Kuru çökmede ise atmosferdeki partiküllerin ve gazların yeryüzüne taşınmasında yağmur veya kar rol oynamaz, sis içinde aerosol şeklinde bulunurlar. Tüm yağış biçimleri asidik olabileceğinden dolayı asit yağmuru yerine “asit çökmesi” terimi de sıklıkla kullanılmaktadır.

Asit yağmurları karasal ve sucul ekosistemler üzerinde birtakım olumsuz etkilere sahiptir. Asit yağmurlarının ekosistemler üzerindeki etkileri toprak türü,

bitki ve böcek çeşitleri, atmosferik koşullar v.b. parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2.3’de asit yağmurlarının ekosistemler üzerindeki etkileri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Asit Yağmurlarının Ekosistemler Üzerindeki Etkileri [12]

Asit yağmurlarının en önemli etkisi sucul ekosistemler üzerindedir. Suların pH'ını düşürerek tüm canlı yaşamını tehlikeye düşürmekte ve aynı zamanda bitki ve hayvan türlerinin de azalmasına neden olmaktadır. Sadece birkaç balık türü ani pH değişimlerine karşı dayanıklıdır. Özellikle oluşacak asidik koşulların nötralize olmasına yardım edebilecek kalsiyum veya magnezyum karbonat içeriği zayıf toprakları olan göller daha fazla risk altında bulunmaktadır [8].

Asit yağmurlarının diğer bir önemli etkisi ise bitkiler ve ormanlar üzerindedir. Asit yağmurları, yaprakların stomalarına girerek yaprağın su dengesini sağlayan stoplazmanın asitleşmesine neden olmaktadır. Bu durum sonucunda sıvı kaybeden yaprak kısa sürede ölmektedir. Ayrıca, ağaçların hastalıklara karşı dayanıklılığı azaldığından dolayı zararlı böceklerin istilasına uğrayarak ölümleri hızlanmaktadır. Asit yağmurunun toprağa düşmesi sonucu toprağın asiditesi artar ve bu kuvvetli asidik çözeltiler topraktaki Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} gibi minerallerin kaybına neden olur. Bu mineraller ağaçların büyümesi ve kendilerini yenilemeleri için

yaşamsal öneme sahiptir. Toprakta pH 5'in altına düştüğünde, toprak sıvısı içinde alüminyum ve ağır metal derişimi artar. Kurak mevsimlerde topraktaki nemin azalması sonucu bu maddeler iyice yoğunlaşır ve bitki kökleri için öldürücü etki gösterirler. Tüm bunlar ağaçların gelişmeyip kurmasına, çiçek ve meyve verememesine, yaprakların dökülmesine neden olmaktadır [13].

Asit yağmurları sırasında azot yönünden zayıf toprakların bulunduğu bölgelerde nitratlar bitkilerin gelişimini artırabilirler. Tarımsal ürünlerin yağışlarla gelen nitratlardan zarar gördüğüne dair çok fazla veri bulunmamaktadır. Yağmur suyu içerisinde nitrat, gübre olarak uygulanan değerlerin altında olduğu sürece istenen bir bileşendir.

Azot oksitler troposferde ciddi bir problem olan ozon oluşumuna da neden olmaktadır. Kuzey Amerika'daki bitki zararlarının % 95'inin ozondan kaynaklandığı ifade edilmektedir [8].Ozon, uzun mesafeler boyunca taşınarak kırsal bölgelerde de ozon derişimlerinin artmasına neden olmaktadır. Ozon oluşumunda etkili meteorolojik ve iklimsel koşullar uygun olduğunda, bitkiler üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı ozon özellikle tarım mevsiminde de ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Azot dioksit kızıl kahverengine sahip olduğundan dolayı, görüş mesafesini de etkileyebilmektedir. Aynı zamanda azot oksitler, fotokimyasal oksitleyiciler ile birleşerek fotokimyasal duman oluşumuna da neden olmaktadır. Oluşum reaksiyonları Bölüm 2.2'de verilen fotokimyasal duman, yer seviyesinde kirliliğin yüksek olduğu zamanlarda şehirde görülen ve görüşün azalmasına neden olan gri renkli ince bir dumandır. Fotokimyasal duman nedeniyle görüşün azalması çoğunlukla havada bulunan ozon, hidrokarbonlu bileşikler ve PAN gibi kimyasalların ışığı absorplaması nedeniyle oluşmaktadır.

Ayrıca, azot oksitler, oksijen tüketimine ve canlı populasyonun azalmasına neden olan ötrofikasyona, anoksik (serbest oksijenin bulunmadığı) ve anaerobik (oksijensiz) koşulların oluşmasına neden olan besin maddeleri (nutrient) için de önemli bir kaynaktır. Su ortamlarında artan azot yükü, sucul bitki ve hayvanlar tarafından kullanılan besin maddelerinin kimyasal dengesini bozmaktadır.

2.4.5. Cansız varlıklar üzerindeki etkileri

NO_x'lerin oluşturduğu asit yağmurları sucul ve karasal ekosistemler üzerindeki olumsuz etkilerinin yanı sıra arabalar, demir yolları, binalar, köprüler ve tarihi yapıların da zarar görmesine neden olmaktadır. Bu etkileri, Paris'deki Notre Dame Katedrali'nde ve benzeri birçok yapıda belirgin olarak görmek mümkündür.

Azot dioksitin tekstil boyaları ile gerçekleştirdiği reaksiyon, kumaşların solmasına veya sararmasına neden olmaktadır. Ayrıca, azot dioksite maruz kalan kumaşlarda boyalara karşı afinitenin düşmesi gibi etkiler de görülmektedir. Endüstride azot oksitlere karşı tekstil ve boyaların direncini artırmaya yönelik birtakım çalışmalar başlatılmıştır [8].

NO_x'lerin nitrat tuzlarının, metaller üzerinde aşındırıcı etkiye sahip olduğu da bilinmektedir.

2.5. Türkiye ve Diğer Ülkelerdeki Azot Oksit Emisyonları

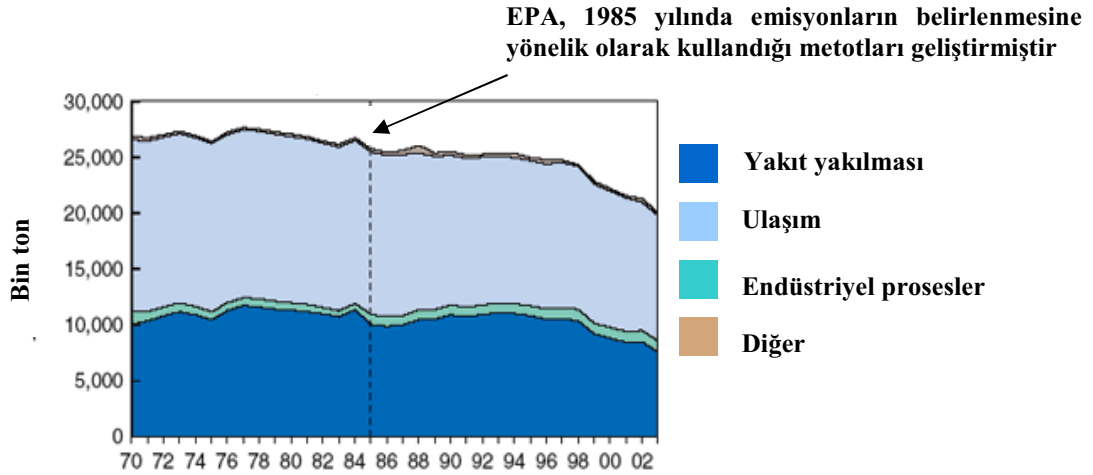
Türkiye'de NO_x emisyonları büyük oranda yakıt tüketiminden, geri kalan kısmı ise endüstriyel prosesler, tarımsal artıkların yakılması v.b. faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. NO_x emisyonu, 199 yılında 68 ,41 bin ton iken 1997 yılında bu değer 871,52 bin tona çıkmıştır. 1997 yılında NO_x emisyonunun % 96,64'ü yakıt tüketiminden, % 2,2 'si endüstriyel proseslerden ve % 1,16'sı ise tarımsal artıkların yakılmasından kaynaklanmıştır [14]. Çizelge 2.6'da 199 –1997 yılları arasında Türkiye'deki NO_x emisyonları ve oranları kaynaklarına göre sınıflandırılarak verilmiştir.

Diğer ülkeler ele alındığında, A.B.D.'de yaklaşık son 2 yıl içerisinde (1983 yılından itibaren) NO_x emisyonlarının % 15 oranında düştüğü gözlenmiştir. Şekil 2.4'de A.B.D'de 197 –2 3 yılları arasındaki NO_x emisyonlarının değişimi grafiksel olarak gösterilmektedir.

USEPA tarafından gerçekleştirilen envanter çalışmaları doğrultusunda NO_x emisyonlarının 2 15 yılına kadar üçte bir oranda daha azalması öngörülmektedir [15].

Çizelge 2.6. Türkiye’de Farklı Kaynak Kategorilerine Göre NO_x Emisyonları ve Oranları
(1 ton) (199 –1997) [14]

Kaynak	Yıllar							
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Toplam	68 ,41	687,33	7 3, 4	782,93	764,15	814,35	865, 5	871,52
Yakıt tüketimi	658,86	663,84	679,45	758,62	745,33	786,27	836,32	842,22
(%)	96,83	96,58	96,64	96,9	97,54	96,55	96,68	96,64
Endüstriyel prosesler	11,25	12,87	13,67	13,5	9,62	18,5	18,77	19,21
(%)	1,65	1,87	1,94	1,72	1,26	2,27	2,17	2,2
Tarımsal artıkların (anız) yakılması	1 ,3	1 ,62	9,93	1 ,81	9,2	9,58	9,96	1 , 9
(%)	1,51	1,55	1,41	1,38	1,2	1,18	1,15	1,16



Şekil 2.4. A.B.D.’deki Yıllık NO_x Emisyonları (197 –2 003) [15]

Avrupa Birliği ülkelerinde ise NO_x emisyonlarının % 47’si ulaşım, % 18’i enerji üretimi ve % 12’si endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. 199 – 1998 yılları arasında NO_x emisyonlarında % 2 oranında azalma gözlenmiştir ve bu oranın 2 1 yılına kadar % 5 ’ye çıkması hedeflenmiştir [16]. Çizelge 2.7’de 198 –1998 yılları arasında Avrupa Birliği ülkelerinden kaynaklanan NO_x emisyonları kaynak kategorilerine göre verilmiştir.

Çizelge 2.7. Avrupa Birliği Ülkelerinde Farklı Kaynak Kategorilerine Göre NO_x Emisyonları (1000 ton) (1980–1998) [16]

	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Enerji Endüstrisi	3360	3224	3191	3170	3047	3146	3191	3291	3132	3012	2829	2718	2551	2320	2179	2105	2084	1878	1906
Kaçak Emisyonlar	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	5	6	6	8	7	7	2	1	1
Endüstriyel Kaynaklar	1848	1773	1733	1702	1687	1650	1658	1696	1718	1727	1635	1577	1504	1419	1388	1364	1344	1303	1280
Yol Ulaşımı	5666	5566	5565	5573	5645	5645	5761	5996	6129	6290	6310	6352	6343	6142	5891	5640	5498	5218	5004
Diğer Ulaşımlar	1754	1665	1633	1637	1663	1640	1663	1695	1739	1807	1785	1773	1731	1716	1699	1697	1681	1717	1730
Tarım	38	34	33	38	47	40	39	42	42	40	36	35	31	24	25	23	43	43	43
Atıklar	70	69	68	68	68	67	64	65	66	66	62	70	68	75	67	66	65	66	65
Diğer	659	641	635	635	638	646	652	657	634	615	607	630	601	609	576	574	640	589	580
Toplam	13399	12977	12862	12826	12799	12840	13032	13446	13464	13563	13270	13159	12835	12313	11832	11477	11357	10815	10610

2.6. Azot Oksitlerin Mevzuattaki Yeri

Hava kalitesi sınır değerleri, insan sağlığının korunması, atmosferdeki hava kirleticilerin kısa ve uzun vadeli olumsuz etkilerinin ortaya çıkmaması için bir arada bulduklarında değişken zararlı etkileri de göz önüne alınarak tespit edilmiş derişim birimleri ile ifade edilen seviyelerdir. Ulusal ve uluslararası ölçekte azot oksit v.b. bileşenler için hava kalitesi sınır değerlerinin belirlenmesinin temel amacı insan sağlığını korumaya yöneliktir. Bazı ülkelerde bitki örtüsü, sazlık alanlar v.b. doğal ekosistemlerin korunmasına yönelik olarak da azot oksitler için belirlenmiş sınır değerler bulunmaktadır.

Ülkemizde Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği HKKY 'nde yer alan hava kalitesi sınır değerleri uzun vadeli sınır değerler UVS ve kısa vadeli sınır değerler KVS olarak ifade edilmektedir. UVS, yıl boyunca aşılmaması gereken, bütün ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değerlerdir. KVS ise maksimum günlük ortalama değerler veya istatistik olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının % 95'inin aşmaması gereken değerlerdir. UVS ve KVS değerleri için öngörülen süre genellikle bir yıllık periyotları kapsamaktadır [7].

HKKY'de NO₂ için UVS 00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, KVS 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ iken NO için UVS 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, KVS 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir [7].

Çizelge 2.8'de Türkiye ve çeşitli ülkelerde azot oksitler için belirlenmiş standart değerler karşılaştırmalı olarak yer almaktadır.

Çizelge 2.8. Türkiye ve çeşitli ülkeler için NO₂ Standart Değerleri $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [8, 9]

lke	Yıllık Ortalama	Max. 24 Saatlik	Günlük Ortalama
Türkiye	00 ^a		300 ^b
in	20	50	00– 50
Hindistan	30- 20 ^c	-	92,5
Endonezya	-	-	93 0,05 ppm
Filipinler	-	90 0, ppm ^d	-
Polonya	50	-	50
Tayland	-	320 ^d	-
Dünya Bankası	00 0.05 ppm	-	500

Çizelge 2.8. (Devam) Türkiye ve Çeşitli Ülkeler İçin NO₂ Standart Değerleri µg/m³

A.B.D	00 0.05 ppm	-	-
Almanya	00 0.05 ppm	-	300 0. 5 ppm
Japonya	-	-	40-60
EU Avrupa Birliği	200	-	-
WHO Dünya Sağlık Örgütü	40	200 ^b	

a: UVS

b: KVS

c: 30 µg/m³ hassas bölgeler için, 80 µg/m³ yerleşim ve karışık kullanımlı bölgeler için

d: Bir saatlik ortalama değer

2.7. Azot Oksitlerin Örnekleme ve Ölçüm Metotları

Atmosferdeki azot oksitler; maruziyet seviyelerinin ve hava kalitesi standart değerlerinin aşıldığı bölgelerin belirlenmesi amacıyla yönelik olarak ölçülmektedir. Azot oksit kirliliğinin azaltılmasına yönelik etkili stratejilerin uygulanması, azot oksit kaynaklarının belirlenmesi ve monitorlama çalışmalarına dayanmaktadır. NO ve NO₂ arasındaki yakın ilişkiden dolayı, kirlilik azaltma stratejilerinin uygulanmasında her iki parametrenin de ölçülmesi gerekmektedir.

Kentsel bölgelerde azot oksitlerin neden olduğu kirliliğin belirlenmesinde, kırsal bölgelerdeki rural background NO₂ derişimlerinin de ölçülmesi önem kazanmaktadır. Kentsel bölgelerde gerçekleştirilen monitorlama çalışmalarında “kentsel background urban background ” ve “yol kenarı roadside ” ayırımına dikkat etmek gerekmektedir []. “Yol kenarı”, trafik kaynaklarına yakın olan bölge olarak tanımlanmaktadır. “Kentsel background” ise caddelerden belli bir mesafede yer alan ve kent atmosferindeki toplam kirlilik yükünden etkilenen bölgedir. Söz konusu iki bölge arasındaki farklılık, popülasyon maruziyetinin belirlenmesi açısından önemlidir. Bir çok insan zamanının büyük bir kısmını “kentsel background” atmosferik kirlitici derişimlerine maruz kalarak geçirmektedir. Ayrıca, “kentsel background” olarak nitelendirilmeyen yerleşim bölgelerinde de ayrı olarak ölçüm yapılması gerekli olabilmektedir. Birçok insan otomobil, otobüs, bisiklet ile veya yürüyerek gerçekleştirdiği yolculuk esnasında kısa süreli olarak yüksek NO₂ derişimlerine maruz kalırken, sadece küçük bir grup, zamanının büyük kısmını ciddi olarak yoğun trafik egzozuna maruz kalarak

geçirmektedir. “kentsel background” ve “yol kenarı” bölgeleri arasındaki farkı belirlemek, kontrol yöntemlerinin belirlenmesinde de büyük ölçüde önemlidir. Örneğin, “kentsel background”daki NO₂ seviyelerinin düşürülmesi emisyon azaltılmasını gerektirirken, “yol kenarı” bölgesinde hava kalitesinin artırılması, trafik düzeninin değiştirilmesi ile sağlanabilmektedir.

NO_x derişimlerinin yasal amaçlara yönelik olarak monitorlanması, yüksek doğruluk değerine sahip, standardize edilmiş ve söz konusu bölge için geçerli aralıkta derişim değerlerini ölçmek için uygun, güvenilir metotlar gerektirmektedir.

Azot oksit bileşiklerinin açık ortam derişim değerlerinin belirlenmesinde farklı ölçüm metotları kullanılabilir. NO ölçümünde en yaygın kullanılan metot kimyasal ışımaya chemiluminescence metotudur. Lazer indüklenmiş floresans Laser induced fluorescence, LIF , absorpsiyon spektroskopisi ve pasif örnekleme metotları da atmosferik NO ölçümünde kullanılan diğer metotlardır[2].

Açık ortam NO₂ ölçümünde kullanılan başlıca metotlar kimyasal ışımaya ve pasif örnekleme metotları olmakla birlikte, LIF, absorpsiyon spektroskopisi ve kimyasal analize dayalı aktif örnekleme metotları KI, NaI, Saltzman metodu da atmosferik NO₂ ölçümünde kullanılan diğer metotlardır [2]. NO₂ için söz konusu ölçüm metotlarından bir kısmı ile sadece NO₂ ölçümü yapılırken, bir kısmı ile de NO ve/veya NO_x ölçümü yapılabilir.

NO₂'nin ölçüm metotları tanımlamaları, referansları ve avantaj/dezavantajları ile birlikte Çizelge 2.9'da özetlenmektedir.

Çizelge 2.9. NO₂ Ölçüm Metotları [1]

Metot	Tanımlama	Referans	Avantaj/Dezavantaj
1.Manuel Metotlar			+ Düşük maliyetli - Kesikli ve zaman alıcı ölçümler
• Modifiye Edilmiş Griess-Saltzman	Absorplayıcı çözeltilde tutma (azo boyası formundaki ayıraç) + Kolorimetre	ISO 6768	- Muhtemel girişimlerin olması - Saltzman faktörünün belirsizliği
• Saltzman	Absorplayıcı çözeltilde tutma (azo boyası formundaki ayıraç) + Kolorimetre	VDI 2453	- Muhtemel girişimlerin olması
• Arsenite	Absorplayıcı çözeltilde tutma (NaOH/NaAsO ₂)+Kolorimetre		- Muhtemel girişimlerin olması
• Pasif Örnekleme	Absorbent üzerinde pasif örnekleme (TEA) + Kolorimetre		+ Düşük maliyetli, Geniş ölçekte gözlemlene için ideal - Kısa zaman aralıklarında uygulanamaması
2.Otomatik Metotlar			+ Sürekli ve reel zaman ölçümleri yapılması - Düzenli kalibrasyon ve bakım gerektirmesi
• Kulometrik (Coulometrik)	Elektrik hücresi içindeki redoks tepkimeleri + elektrik akımının ölçümü		- Muhtemel girişimlerin olması
• Kimyasal Işıma (Chemiluminescence)	NO ₂ 'nin NO'ya dönüşümü + NO ve O ₃ arasındaki kimyasal ışım tepkimelerinin ölçümü	ISO 7996	+Yüksek doğruluk ve ölçüm ağında yaygın kullanılan metot olması
3.Optik Metotlar			+ Eş anlı birçok bileşenin analizinin yapılması
• DOAS	Işık yolu boyunca diferansiyel optik absorpsiyon spektrofotometresi		+ Kolay olması ve bakım gerektirmemesi - Pahalı analizör olması
• DIAL	Geriye yansıyan lazer ışığın diferansiyel optik absorpsiyonu		+ 2 boyutlu harita çıkarılması - Pahalı analizör olması

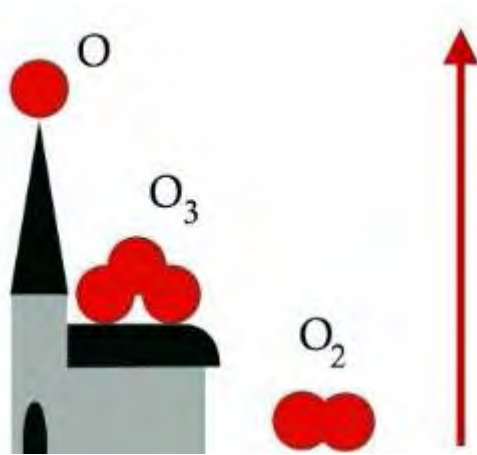
3. ATMOSFERİK OZON

Ozon atmosferde eser miktarlarda oluşan, olumlu ve olumsuz bir takım özellikleri bulunan reaktif oksitleyici bir gazdır. İlk olarak, C. F. Schönbein tarafından geçen yüzyılın ortalarında tuhaf kokuya sahip bir gaz şeklinde ifade edilmesiyle ozon gündeme gelmiştir. 19. yüzyılın sonlarından itibaren yapılan spektroskopik çalışmalar, ozonun atmosferin üst katmanlarında, yere yakın katmanlardan daha fazla bulunduğunu ortaya koymuştur [5]. Ozon, oksijenin özel bir formudur. Normal oksijen (O_2), iki oksijen atomu içerirken ozon (O_3) üç oksijen atomu içermektedir ve oksijene oranla daha az kararlı ve daha reaktiftir. Ozon aynı zamanda organik maddeleri parçalama özelliğine de sahiptir ve bu özelliğinden dolayı organizmalara ve bitkilere zarar verebilmektedir. Çizelge 3.1’de atmosferdeki oksijen formları (O , O_2 , O_3) ve özellikleri belirtilmekte, Şekil 3.1’de ise şematik olarak gösterilmektedir [20].

Çizelge 3.1. Atmosferdeki Oksijen Formları ve Özellikleri [20]

Oksijen formu	Atom sayısı	Kimyasal Kararlılık	Atmosferdeki Miktar
Atomik oksijen	1	Kararsız/Çok Reaktif	Eser miktarda
Normal oksijen	2	Kararlı	Havanın % 21’i
Ozon	3	Oldukça Kararlı/Reaktif	10–100 ppb (20–200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ppb: bilyon hacimde bir



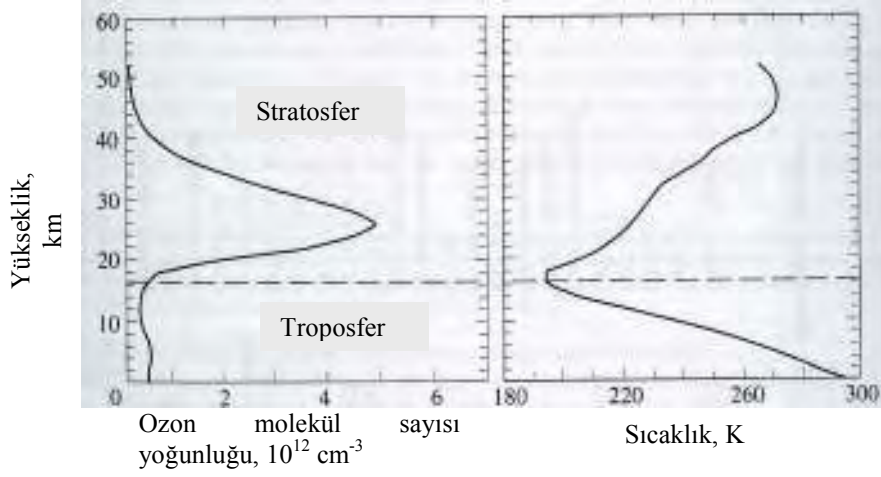
Şekil 3.1. Atmosferde Yer Alan Oksijen Formları (O , O_2 , O_3) [20]

Son 30 yıl içerisinde antropojenik kaynaklardan atmosfere verilen bileşenlerin stratosferdeki ozon seviyelerini ciddi oranda azaltırken, troposferik ozon seviyelerini artırdığı bilinmektedir [5]. Stratosferik ozon, zararlı ultraviyole ışınlarını absorplama özelliğinden dolayı olması gereken bir bileşendir, ancak troposferik ozon, özellikle insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı istenmeyen bir bileşendir. Bu nedenle stratosferik ozon “iyi” ve troposferik ozon “kötü” ozon olarak nitelendirilmektedir.

3.1. Stratosferik Ozon

Stratosfer tabakası, bu tabakayla troposferi birleştiren tropopozdan yaklaşık 50 km’lik bir yükseltiye kadar uzanır. Sıcaklık yükseklikle orantılı olarak hafifçe artar. Stratosferde hızı saatte 200 – 350 km’yi bulan şiddetli rüzgarlar oluşabilir. 35 km yükseltide, ozonun en çok yoğunlaştığı bir tabaka yer alır. Stratosferin en üst sınırına stratopoz denir. Bu düzeyde sıcaklığın yer yüzeyi değerine ulaştığı görülür [21].

Dünya’daki atmosferik ozonun yaklaşık % 90’ı stratosferde bulunmaktadır ve güneş tarafından yayılan ultraviyole ışınlarını absorplama gibi kritik bir öneme sahiptir. Şekil 3.2, 25 Mart–15 Nisan 1985 arasında Brezilya Natal üzerindeki stratosferik ozon tabakasını göstermektedir [5]. Ozon derişimindeki pik değerlerin 20–30 km yükseklik aralığında gerçekleştiği görülmektedir ve bu yüksekliklerde ozon karışma oranı (molekül ozon/molekül hava) 10 ppm değerine ulaşmaktadır. Bu katmandaki stratosferik ozon tabakası tek hücreli organizmalar, bitkiler ve hayvanlar için zararlı 240–290 nm aralığındaki dalga boyuna sahip tüm solar ultraviyole radyasyonunu absorplama özelliğine sahiptir. 290–320 nm aralığındaki ultraviyole radyasyonu (UV-B), biyolojik olarak aktif durumdadır. Stratosferik ozon derişiminde meydana gelen % 1’lik azalma, dünyaya ulaşan UV-B seviyesinin % 2 oranında artmasına neden olmakta ve bu durum cilt kanserinin yaygınlaşmasına yol açmaktadır. Son 20 yıl içerisinde dünya genelinde stratosferik ozonda % 3 oranında azalma gözlenmiştir.

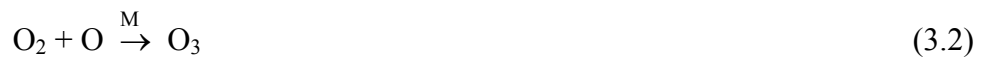


Şekil 3.2. Brezilya Natal Üzerinde Yüksekliğe Bağlı Ozon Yoğunluğu ve Sıcaklık Değişimi
(25 Mart–15 Nisan 1985) [5]

Stratosfer kimyası, stratosferdeki ozon miktarını etkileyen bir takım kimyasal prosesleri içermektedir. Stratosferde ozonun oluşumu ve tüketilmesi “Chapman” döngüsü içerisinde gerçekleşmektedir. Chapman döngüsü, atmosferdeki ozon dengesinin kimyasal açıklamasını ortaya koymaktadır. Bu döngüye göre; oksijen (O_2), atmosferde yer alan kritik bileşenlerden biridir ve güneş ışığının bulunduğu durumlarda yüksek enerjili ultraviyole fotonları tarafından bozunarak 3.1 nolu reaksiyona göre oksijen atomlarını oluşturmaktadır[22].



Reaksiyonda yer alan h , Planck sabiti, c , ışık hızı ve λ ise fotonun dalga boyudur ($1 \text{ nm}=10^{-9}\text{m}$). Oluşan oksijen atomları çok fazla reaktif olduklarından dolayı, oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek 3.2 nolu reaksiyona göre ozon oluşumuna neden olmaktadır [22].



Reaksiyonda yer alan M, reaksiyonun gerçekleşmesine yardımcı olan diğer molekülleri ifade etmektedir. Oluşan ozon ise ultraviyole ışınlarını absorplayarak 3.3 nolu reaksiyona göre serbest oksijenin oluşmasına neden olmaktadır [22].



Atomik oksijenin atmosferde kalış süresinin bir saniyeden daha kısa olması ve 150–300 nm dalga boyuna sahip güneş ışınlarının % 97–99 oranında oksijen ve ozon molekülleri tarafından absorplanması nedeniyle yukarıda verilen reaksiyonlar çok hızlı gerçekleşmektedir [22]. Ozonun tüketilmesi hidrojen atomları, hidroksil radikalleri, NO, klor ve brom bileşikleri ile gerçekleşen katalitik reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. Katalitik reaksiyonda, katalizör kimyasalın bir molü ile kaynak kimyasal, tükeninceye kadar reaksiyona girmektedir.

Stratosferdeki tüm ozon molekülleri stratosfer boyunca dağılmış halde değil, yoğun ve ince bir film tabakası şeklinde bulunmaktadır. Ozon tabakası olarak adlandırılan bu tabakanın kalınlığı 300 Dobson birimi (DB) civarındadır[20]. 100 DB, deniz seviyesinde 1 mm kalınlıktaki saf ozon tabakasına denk gelmektedir.

3.2. Troposferik Ozon

Atmosferin en alt katmanı olan troposfer, dünya yüzeyinden itibaren yaklaşık 10 km yukarıya kadar uzanır. Bu bölge, yaygın meteoroloji olaylarının (bulutlar, yağmur, fırtına v.b.) gözlemlendiği tabaka olup, sıcaklık yükseklikle azalmaktadır. Bunun nedeni, yer yüzeyinin güneş radyasyonunu absorplaması ve radyasyonun yerden tekrar yayılmasıdır. İklim ile ilgili tüm olaylar yer yüzeyi ve aşağı stratosfer arasında meydana gelmektedir. Bu aktif bölge, atmosfer kütesinin % 80'ini oluşturur. Bu nedenle troposfer, meteorolojik olaylar açısından atmosferin en önemli tabakası olarak bilinir [21].

Atmosferik ozonun % 10-15'ini troposferik ozon oluşturmaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere, stratosferik ozon tabakası incelirken troposferdeki ozon

miktarı artış göstermektedir. Paris yakınındaki Montsouris'de gerçekleştirilen atmosferik ozon ölçümlerine göre 100 yıl önceki ozon karışma oranları 10 ppb civarında iken bu değerin 20–45 ppb aralığına yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca, Avrupa genelinde gerçekleştirilen ozon ölçüm çalışmaları son 30 yıl içerisinde troposferik ozon miktarında yıllık % 1–2 oranında artış gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Global ölçekte gerçekleştirilen ozon ölçümleri troposferin üst katmanlarında ozon karışma oranlarının arttığını göstermektedir. Bu durum, stratosferden troposfere gerçekleşen ozon değişim proseslerine ve troposferin üst katmanlarında daha etkin ozon oluşumuna bağlıdır.

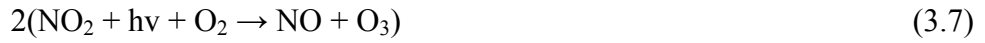
Avrupa ve Amerika genelinde yer seviyesi ozon ölçümüne yönelik çalışmalar, kırsal bölgelerdeki ozon seviyelerinin gece boyunca NO ile gerçekleşen reaksiyonlar veya kuru çökme sonucu sabah saatlerinde minimum ve öğleden sonraki saatlerde ise fotokimyasal oluşum veya üst katmanlardaki ozonca zengin havanın aşağıya doğru taşınımı sonucu maksimum değerlere ulaşacak şekilde günlük değişim gösterdiğini ortaya koymuştur. Ozon derişimleri günün saatlerine bağlı olduğu gibi, günler arasında da değişiklik gösterebilmektedir. Büyük kentsel alanlardan rüzgarla taşınımın olduğu bölgelerde ve uygun meteorolojik koşullar altında NO_x ve UOB emisyonları 200–400 ppb ozon derişimleri oluşturabilmektedir. Ozon ve benzeri oksidantların bu şekilde oluşumu fotokimyasal hava kirliliği olarak adlandırılır ve bu durum ilk olarak 1940'lı yıllarda Los Angeles'da görülmüştür [5].

3.2.1. Atmosferik prosesler

3.2.1.1. Troposfer kimyası

Troposferik ozon, uçucu organik bileşikler ve azot oksitlerin güneş ışığı varlığında gerçekleştirdikleri kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Bu nedenle, özellikle güneş ışığının daha fazla olduğu yaz aylarında ve ozon oluşumuna neden olan bileşenlerin daha fazla atmosfere verildiği büyük şehirlerin hakim rüzgar yönünde yer alan bölgelerde daha yüksek değerler almaktadır.

Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda ozon dışında peroksi asetil nitrat, nitrik asit, aldehitler, organik asitler, partiküller ve benzeri bileşenler de oluşabilmektedir. Ozon oluşum proseslerinde uçucu organik bileşikler yakıt olarak rol oynamakta, azot oksitler ise tam olarak tüketilmedikleri için katalizör olarak görev yapmaktadır. Ozon oluşum fotokimyası basit bir şekilde 3.4–3.8 nolu reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir [23].



(Net reaksiyon)

Reaksiyonlarda yer alan uçucu organik bileşikler (UOB) ve karbonil bileşikleri (CARB), daha ileriki oksidasyon aşamalarında rol oynamaktadır. OH ve HO₂, ozon oluşum proseslerinde önemli role sahip kısa ömürlü radikallerdir. Ozon da tersinir olarak OH oluşumu açısından az miktarda istenen bir bileşendir. Ozonun OH oluşturma reaksiyonları 3.9–3.12 nolu reaksiyonlar ile verilmektedir[20].



Ozon oluşumunda yer alan temel bir bileşen olan azot oksitler (NO, NO₂) ile O₃ arasında gerçekleşen temel fotokimyasal reaksiyonlar ise ayrıntılı olarak Bölüm 2.2’de yer almaktadır.

3.2.1.2. Taşınım ve birikim

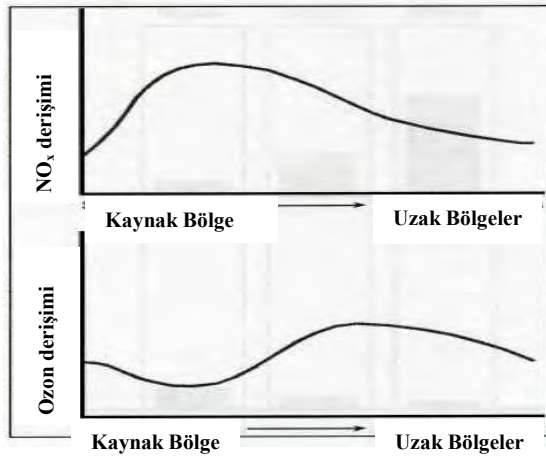
Gaz emisyonlarının açığa verilmesinden sonra ozon oluşumuna neden olan bileşenler rüzgar ve atmosferik türbülansa bağlı olarak yayılmaktadır. Emisyon kaynağından gelen kirletici bileşenler atmosferde bulunan ozon v.b. diğer kirleticilerle karışmaktadır ve buna bağlı olarak da birtakım kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Gündüz saatleri boyunca, birkaç bin metre yüksekliğindeki atmosferin en alt kısmı iyi karışmış durumdadır. Gece saatlerinde ise özellikle episodlar süresince yere yakın bölgelerde yaklaşık 100 m kalınlığında bir yüzey tabakası oluşmaktadır. Bu tabaka içerisinde ozon, kuru çökeltme yoluyla veya NO_x 'lerin varlığında NO tarafından tüketilmektedir. Yüzey tabakası üzerindeki kararlı tabakalarda gece saatleri süresince gerçekleşen kimyasal prosesler veya yatay taşınımın nedeniyle ozon ve oluşumuna neden olan bileşenler görülebilmektedir. Sabah saatlerinde ise güneş tarafından dikey atmosferik karışım gerçekleşmekte ve buna bağlı olarak diğer tabakaların yüzey tabakası ile karışmasıyla birlikte eskimiş (aged) ozon ve oluşumuna neden olan bileşenler ortaya çıkmaktadır. Aşağı yönde gerçekleşen karışım proseslerinin atmosferdeki ozon derişimlerine etkisi, yeni ozon oluşumuyla sonuçlanan kimyasal proseslere benzemektedir [23].

Kuzey Avrupa'da olduğu gibi, dağlık alanlarda ve sahil bölgelerinde diğer önemli taşınım mekanizmaları da gerçekleşmektedir. Özellikle yüksek dağlık bölgelerde gündüz ve gece ortalama ozon derişimleri yüksek değerler alabilmektedir. Bunun nedeni, yukarı yönde esen rüzgar yoluyla ozonu kaynak bölgelerden taşıyan üst hazne (reservoir) tabakalarla gerçekleştirilen değişim prosesleridir. Ayrıca, bu bölgelerde sabah saatlerinde ozon değerleri minimum değere ulaşırken, aynı saatlerde vadi tabanında kurulmuş istasyonlarda gözlenen ozon değerlerinde ise kuvvetli bir yükselme gözlenmektedir. Bunun nedeni ise, güneş tarafından ısıtılmış vadi duvarları boyunca gerçekleşen konvektif karışma prosesleridir. Bu prosesler, vadi tabanındaki ozonu tükenmiş havanın üst tabakalarla karışması ve gece saatleri boyunca vadi tarafından üst tabakalardan alınan ozonca zengin havanın vadi tabanına yayılmasıdır[23].

3.2.2. Troposferik ozon dağılımı ve kaynakların dağılıma etkileri

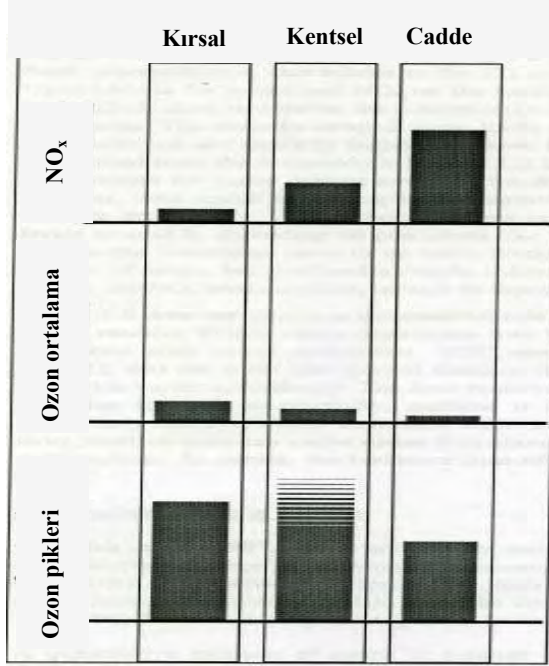
Fotokimyasal hava kirliliğinin, ilk olarak öncelikle kentsel bölgeleri etkilediği düşünülmüştür. 1970'li yıllarda fotokimyasal episodların, ozon ve oluşumuna neden olan bileşenlerin uzun mesafeler taşınması sonucu gerçekleştiği ortaya konmuştur. Bu olayların, özellikle Kuzey ve Batı Avrupa bölgelerinde gerçekleştiği fark edilmiştir. Bouscaren (1991) tarafından, Güney Avrupa'da gerçekleşen fotokimyasal dumanın yerel özellikte olduğu, ancak hızlanan ekonomik gelişmenin bu durumu değiştirdiği belirtilmiştir [23]. Güney Avrupa'da gerçekleştirilen son çalışmalar, zayıf net taşınımın gerçekleştiği koşullarda hava kütlelerinin resirkülasyonuna bağlı olarak ozon episodlarının bölgesel ölçekte gerçekleştiğini göstermektedir.

Evsel veya endüstriyel kaynaklı duman içerisinde ozon oluşumu birkaç saat sürmektedir ve bu nedenle kentsel duman içerisindeki ozon derişimi, kaynaktan itibaren 100 km mesafe içerisinde en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Kentsel bölge v.b. özellikle bir kaynak bölgede atmosfere verilen NO_x derişimleri artmakta ve NO_x 'ler tarafından tüketilen ozon derişimleri düşmektedir. Kaynaktan uzaklaştıkça NO_x derişimleri, seyrelme ve bazı prosesler sonucu düşmekte ve gerçekleşen prosesler sonucu oluşan ozon derişimleri ise artış göstermektedir. Şekil 3.3'de bir kaynak noktasından itibaren atmosferdeki NO_x ve ozon derişimlerinin değişimi grafiksel olarak gösterilmektedir. Kaynak alanlarının daha büyük veya havanın sabit veya resirküle durumunda olduğu alanlarda, ozon oluşum mekanizması tüketim mekanizmasından daha baskın olmaktadır [23].



Şekil 3.3. NO_x ve Ozon Seviyelerinin Kaynak Noktasından İtibaren Değişimleri [23]

Şekil 3.4, kırsal, kentsel veya cadde etrafındaki bölgelerde görülebilecek genel NO_x ve ozon seviyelerini göstermektedir. Buna göre, NO_x derişimleri kaynağa yakın bölgelerde yüksek değere sahipken kırsal bölgelere doğru düşüş göstermektedir. Ozon seviyeleri ise kaynaktan uzak bölgelerde daha yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Bunun nedeni, kaynağa yakın bölgelerde çoğunlukla ozonu tüketebilecek kadar yeterli NO_x seviyeleri bulunmaktadır. Şehir içerisindeki ozon derişimlerinin etrafındaki kırsal bölgelere oranla daha düşük veya yüksek oluşu hava durumu, topografya, şehrin büyüklüğü v.b. koşullara bağlı olarak değişmektedir. Özellikle Avrupa'nın güneyinde Milano, Madrid gibi etrafı yükseltilerle çevrelenmiş büyük şehirlerde gerçekleşen koşullar ozon oluşumu için daha uygundur.



Şekil 3.4. Kırsal, Kentsel veya Cadde Yakınındaki Bölgelerde Görülebilecek NO_x ve Ozon Seviyeleri [23]

Ozonun bölgesel ve kentsel ölçekte gerçekleşen oluşum ve tüketim oranları çoğunlukla oluşumuna neden olan bileşenlerin derişimlerine bağlı olarak değişmektedir. Özellikle şehir merkezlerinde tüketim prosesi daha baskın olmaktadır, fakat şehir üzerindeki hava kütesinin birkaç gün hareketsiz kalması şehirde ozon miktarının artmasına neden olmaktadır.

Kuzey ve merkez Avrupa ülkelerinde topografik koşullar, hava kütesinin şehir üzerinde uzun süre hareketsiz kalmasını sağlayacak şekilde olmamasına rağmen episod süresince yüksek ozon seviyeleri görülmektedir. Güney bölgelerde ise özellikle etrafı dağlarla çevrili bölgelerde fazla hava hareketi olmamakta, bu da yerel ozon oluşumunu artırmaktadır.

Avrupa'nın birçok bölgesinde ozon artışına neden olan episodlar her yaz gerçekleşmektedir. Meteorolojik koşullar episod oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Kuzey ve merkez Avrupa'da görülen antisiklonik durgunluk sonucu bir hafta gibi kısa süreli fakat yoğun episodlar meydana gelmektedir. Güney Avrupa ise astropikal enlemde yer almaktadır ve yaz aylarında daha zayıf antisiklonik durgunluk görülmektedir. Bu koşullarda, hava kütleleri bölgeden uzaklaşmadan resirküle olmakta ve daha uzun süreli episodlar meydana gelmektedir [23]. Avrupa'da pik ozon derişimlerinin dağılımı yıldan yıla değişiklik göstermektedir. Genel olarak, en yüksek günlük ortalama maksimum derişimler ($104 \mu\text{g}/\text{m}^3$) İtalya ve Fransa'da görülmektedir.

3.3. Troposferik Ozon Kaynakları

Troposferik ozon, atmosfere doğrudan verilen bir bileşen olmamakla birlikte başta azot oksitler ve UOB'ler olmak üzere ozon oluşumuna neden olan karbon monoksit, su buharı, hidroksil radikalleri v.b. bileşenler arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan ikincil bir bileşendir.

Troposferik ozonun oluşum yolları şu şekilde sıralanabilir [24]:

- Stratosferik ozonun bazı zamanlarda özellikle gök gürültülü fırtına dönemlerinde troposfere geçişi
- Şimşek çakması
- Kentsel hava kirliliği

Şimşek çakması sonucu ortaya çıkan yüksek orandaki enerji, oksijen ve su buharının ayrışmasına neden olmaktadır. Ortaya çıkan radikaller ($\cdot\text{O}$ ve $\cdot\text{OH}$) hızlı bir şekilde oksijenle birleşerek ozon oluşumuna neden olurlar.

“Kötü ozon” olarak adlandırılan hava kirliliği kaynaklı ozon ise özellikle otomobillerden, gaz buharlarından, fosil yakıt kullanan enerji tesislerinden,

rafinerilerden ve bazı endüstriyel kaynaklardan atmosfere verilen NO_x ve UOB'ler arasında güneş ışığı varlığında gerçekleşen bir takım kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Bu kimyasal reaksiyonlar, uçucu organik bileşiklere bağlı olarak saatler mertebesinde veya birkaç gün sürebilmektedir. Ozon, oluşumundan sonra birkaç gün süre boyunca atmosferde kalabilmektedir. Bu nedenle herhangi bir bölgede ölçülen ozon, yüzlerce veya binlerce km uzaklıktaki uçucu organik bileşik veya azot oksit emisyonlarından kaynaklanabilmektedir. Hava hareketlerinin birincil kirleticileri uzak bölgelere taşınmasıyla daha fazla ozon oluşmakta ve kirletici emisyon kaynaklarından hakim rüzgar yönündeki bölgelerde maksimum derişimler görülmektedir [23].

Kuzey Yarımküre'de NO_x emisyonlarının daha fazla miktarlarda atmosfere verilmesi, troposferik ozon derişimlerinin Güney Yarımküre'ye oranla daha fazla olmasına neden olmaktadır. Güney Yarımküre'deki en önemli ozon kaynağı ise non-metan hidrokarbonlar ve NO açığa çıkmasını sağlayan biyokütle yakılmasıdır [5].

Ozon oluşumunda rol alan birincil bir bileşen olan azot oksitlerin oluşum kaynaklarına Bölüm 2.3'de yer verilmiştir. Diğer bir önemli bileşen olan UOB'ler ise genellikle trafikten ve organik çözücüleri içeren ürünlerin kullanımından kaynaklanmaktadır. Ozondan kaynaklanan duman episodları süresince UOB'lerin katkısı % 60 civarındadır. Avrupa genelinde toplam UOB emisyonlarının biyojenik emisyonlara katkısı ise yıllık olarak % 40 oranındadır.

3.4. Ozon Oluşumunda Rol Alan Öncü Bileşenlerin Emisyonları

Ozon, atmosfere doğrudan verilen bir gaz değildir. Troposferde antropojenik ve doğal kaynaklardan yayılan partiküler metan, NO_x , CO ve uçucu organik bileşikler (UOB) tarafından atmosferde gerçekleştirilen kompleks kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda ozon derişimlerinde gözlenen sürekli artış, söz konusu öncü bileşen derişimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.2'de, antropojenik kaynaklı emisyonların küresel ölçekteki değerleri verilmektedir. Dünya genelinde 140 milyon ton/yıl NO_x emisyonunun

yaklaşık % 60 oranında antropojenik kaynaklı olmak üzere atmosfere verildiği tahmin edilmektedir. Avrupa ülkelerinde ise NO_x'ler % 95'den daha fazla oranda antropojenik kaynaklıdır. UOB'lerin toplam emisyonları ise yaklaşık olarak 1000 milyon ton/yıl'dır ve bu bileşen % 90 oranında doğal kaynaklardan, % 10 oranında antropojenik kaynaklardan atmosfere verilmektedir [23].

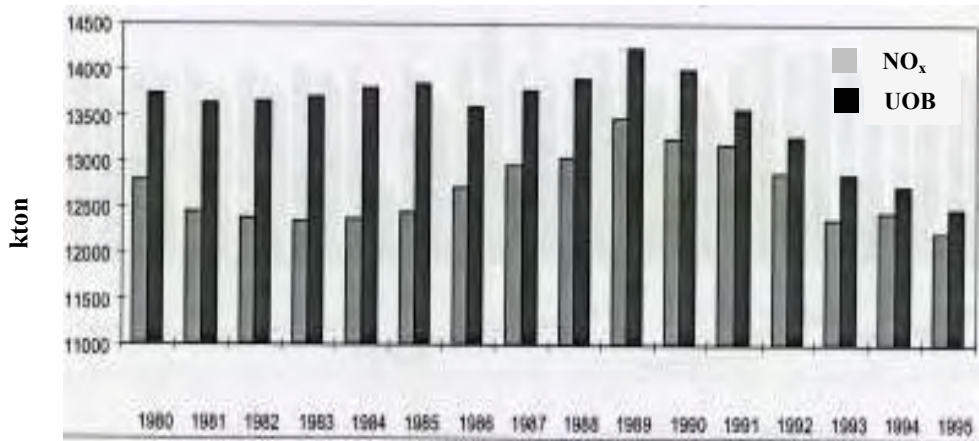
Çizelge 3.2. Ozon Oluşumunda Rol Alan Öncü Bileşen Emisyonları (10⁶ ton) (1990) [23]

	Metan	CO	NO _x ¹	UOB ²
Fosil yakıt (yakma)	4,8	262	72	42
Fosil yakıt (üretim)	89	-	-	27
Biyoyakıt	14	181	5,1	31
Endüstriyel prosesler	0,8	35	4,8	34
Arazi kullanımı/atık arıtımı	211	495	20	44
Toplam	320	974	102	178

1: NO₂ eşdeğeri

2: Tg C

Şekil 3.5'de 1980–1995 yılları arasında Avrupa Birliği ülkelerindeki yıllık NO_x ve UOB emisyonları gösterilmektedir. Grafiğe göre, 1980'li yılların sonuna kadar her iki bileşen emisyonu da artış gösterirken, 1990–1994 arasında UOB emisyonlarında % 9 ve NO_x emisyonlarında % 8 oranında azalma gözlenmiştir. 1990 yılı emisyon seviyeleri baz alınarak 2010 yılına kadar NO_x emisyonlarının % 48, UOB emisyonlarının ise % 49 oranında azalması hedeflenmektedir [23]. Çizelge 3.3'de Avrupa ülkelerinde 1990 yılı ve hedeflenen 2010 yılı NO_x ve UOB emisyonları verilmektedir.



Şekil 3.5. Avrupa Birliği Ülkelerindeki Yıllık NO_x ve UOB Emisyonları (1980-1995) [23]

Çizelge 3.3. Bazı Avrupa Ülkelerinde 1990 Yılı ve Hedeflenen 2010 Yılı İçin NO_x ve UOB Emisyonları [23]

	NO _x			UOB		
	1990	2010	% Değişim	1990	2010	% Değişim
Avusturya	192	103	-46	352	205	-42
Belçika	351	191	-46	374	193	-48
Danimarka	274	128	-53	182	85	-53
Finlandiya	276	152	-45	213	110	-48
Fransa	1867	858	-54	2382	1223	-49
Almanya	2662	1184	-56	3122	1137	-64
Yunanistan	345	344	0	336	267	-21
İrlanda	113	70	-38	110	55	-50
İtalya	2037	1130	-45	2055	1159	-44
Lüksemburg	22	10	-55	19	7	-63
Hollanda	542	280	-48	490	233	-52
Portekiz	208	177	-15	212	144	-32
İspanya	1162	847	-27	1008	669	-34
İsveç	338	190	-44	511	290	-43
İngiltere	2839	1186	-58	2667	1351	-49
Toplam (Avrupa Birliği Ülkeleri)	13226	6849	-48	14031	7128	-49
Avrupa Birliği Dışındaki Ülkeler	10118	6983	-31	7954	6635	-17

Avrupa'daki NO_x ve UOB kaynakları sektörel açıdan ele alındığında, UOB'ler için antropojenik kaynakların % 45'ini ulaşım sektörü ve yaklaşık % 35'ini endüstriyel faaliyetler oluştururken, NO_x'lerin % 64'ü ulaşımından ve % 19'u ise enerji sektöründen kaynaklanmaktadır [23].

UOB ve NO_x emisyon hızları, ozon oluşum potansiyelinin belirlenmesinde gerekli olan önemli parametrelerdir. UOB ve NO_x'ler farklı atmosferik kalış sürelerine sahiptir ve derişimleri hava kütleleri ile karışma ve çökeltme proseslerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

3.5. Ozon Oluşumunda UOB/NO_x Oranının Önemi

Atmosfere verilen yüksek NO derişimleri ozonu kullanarak NO₂ oluşumunu sağlamaktadır. Bu bir ozon tüketim prosesidir. Yüksek NO₂ derişimleri nitrik asit ve benzeri ürünleri oluşturup uçucu organik bileşiklerin oksitlenme prosesini değiştirerek net ozon oluşumunu engellemektedir. Bu reaksiyonlardan dolayı düşük UOB/NO_x oranlarında NO_x miktarındaki azalma ozon artışına neden olmaktadır. Bu yüzden yerel ozon kirliliğindeki pik değerleri

azaltmada organik bileşiklerin emisyon kontrolü daha etkilidir. Kentsel bölgelerden uzak noktalara taşınan hava kütlelerinde UOB/NO_x oranı fotokimyasal reaksiyonlara, meteorolojik proseslere ve yeni emisyonların oluşumuna bağlı olarak değişmektedir. Azot oksit derişimlerinin azalması uçucu organik bileşiklerden daha hızlıdır, bu durum UOB/NO_x oranının artmasına sebep olmaktadır. Background istasyonlarda yüksek UOB/NO_x oranlarında gerçekleşen reaksiyonlar azot oksitlerin limitli duruma gelmesine neden olur ve azot oksit azalmaları böyle durumlarda ozon derişimlerinin azalmasında daha etkilidir. Uçucu organik bileşenlerin oksidasyonu, azot oksitlerin daha kısa süreli ve hızlı tüketimlerinde daha fazla ozon üretebilmektedir [23].

NO_x emisyonlarındaki azalmaların ozon üzerindeki etkisi hafta sonu (weekend) etkisi olarak adlandırılmaktadır. Dumont (1996), Belçika'da hafta sonunda görülen ozon derişimlerinin hafta boyunca görülen derişimlerden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle yaz günlerinde Cumartesi ve Pazar günleri öğleden sonra görülen ortalama pik derişim değerlerinin çalışma günleri görülen değerlerden % 20 daha yüksek olduğu gösterilmiştir. NO₂ için ise bu durumun tersi gerçekleşmiştir. Ozon ile NO₂'nin toplamı O_x olarak adlandırılmaktadır. Belçika'daki şehirlerde hafta sonu boyunca gözlenen düşük NO_x emisyonları O₃/NO₂ oranında % 30 değişime neden olmaktadır. Ozon emisyonlarında istenen seviyelerde azalmaların sağlanması için, NO_x ve uçucu organik bileşik emisyonlarının oranlarında belli miktarda azalma gerçekleşmesi gerekmektedir [23].

Uçucu organik bileşikler farklı ozon oluşturma kapasitesine sahiptirler. Uçucu organik bileşiklerin ozon oluşumundaki öneminin belirlenmesinde Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli (POCP) modelleme yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu tanım; (1) Fotokimyasal reaksiyon süresine karşı taşınım süresi, (2) Ozon oluşum süresince gerekli NO_x ve peroksi radikallerinin seviyeleri, (3) Uçucu organik bileşik veya azot oksit limitasyonu sorusu gibi konuları ele almadığından dolayı bazı sorulara yanıt verememektedir[23].

3.6. Troposferik Ozonun Etkileri

3.6.1. İnsanlar üzerindeki etkileri

Ozon, daha önce de bahsedildiği gibi reaktif ve tahriş edici özelliğe sahip olmasının yanı sıra bulunduğu zaman solunum problemlerine yol açan, vücudun bağışıklık sistemine zarar vererek bronşit v.b. solunum hastalıklarına karşı hassasiyeti artıran, astım hastalığının daha da kötüleşmesine neden olan, özellikle sağlıklı yetişkinlerde akciğerlerin solunum kapasitesini % 15–20 oranında düşüren ve akciğer dokularına zarar veren önemli bir bileşendir. Çizelge 3.4’de ozonun insan sağlığı üzerindeki etkileri genel olarak gösterilmektedir.

Çizelge 3.4.Troposferik Ozonun İnsan Sağlığı Üzerindeki Olumsuz Etkiler [10]

Derişim (ppm)	Derişim ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Süre	Etkiler
0,1	200	1 saat	Solunum yollarında direncin azalması
0,12	240	1saat	Hava kalitesi standardı
0,30	600	~8 saat	Burun ve boğazda tahriş, baş ağrısı, göğüs rahatsızlıkları; egzersiz yapanlarda akciğer performansında azalma
0,5	1000		Göğüs daralması, akciğer performansında azalma
1,0	2000		Öksürme, aşırı yorgunluk, solunum yollarında direncin azalması
2,0	4000	2 saat	Şiddetli öksürük

Ozonun insan sağlığı üzerindeki etkilerini araştırmaya yönelik çalışmalar sonucu, özellikle akciğer fonksiyonlarında önemli bozulmaların olduğu gözlenmiştir. 1–3 saatlik ozon maruziyetleri sonucunda $\geq 240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerlerinde solunum hacminin ve hayati fonksiyonların azalması, $\geq 360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerlerinde solunum yolu resistansının artması ve $\geq 400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerlerinde ise solunum sıklığının artması şeklinde etkiler ortaya çıkmıştır [23].

Çocuklar, gençler ve genç yaştaki yetişkinler üzerinde yapılan çalışmalar, $120\text{--}240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ozon derişimlerine kısa süreli maruziyetlerin akciğer fonksiyonlarında bozukluklara neden olduğunu göstermiştir [23]. Özellikle

çocuklar ozon maruziyetinden en çok etkilenen gruptur. Bazal metabolizma hızlarının yüksek olmasına bağlı olarak nefes alma hızları daha yüksektir. Örneğin, yetişkin bir insanın bir günde soluduğu hava 13000 litre iken çocukların soluduğu miktar daha fazladır. Bu nedenle, yetişkinlere oranla ozon ve diğer kirleticileri daha fazla içlerine çekmektedirler. Ayrıca, 6–6,5 yaşlarına kadar solunum sistemleri gelişme aşamasında olduğu için, ozon etkilerine karşı daha hassas durumdadırlar.

300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,15 ppm) ozon derişim seviyelerinde başta öksürük olmak üzere bazı solunum rahatsızlıkları görülmektedir [23]. Ozon, tahriş edici özelliğinden dolayı özellikle astım hastaları için daha fazla risk oluşturmaktadır. Solunum yollarının iltihaplanması sonucu patojenlerin üremesi ve hastalığın daha da kötüleşmesi sonucu ciddi rahatsızlıklar hatta ölüm olayları görülmektedir. Astım hastalarının yaklaşık % 40'ını çocukların oluşturduğu bilinmektedir.

Uzun süreli ozon maruziyetlerinin insan sağlığı üzerindeki kronik etkileri konusunda sınırlı bilgi söz konusudur. Ancak, ozon derişimlerine uzun süreli maruz kalmanın astım hastalıklarının daha da ağırlaşması veya astım hastalığına yakalanma riskinin artması gibi etkilere neden olduğu bilinmektedir.

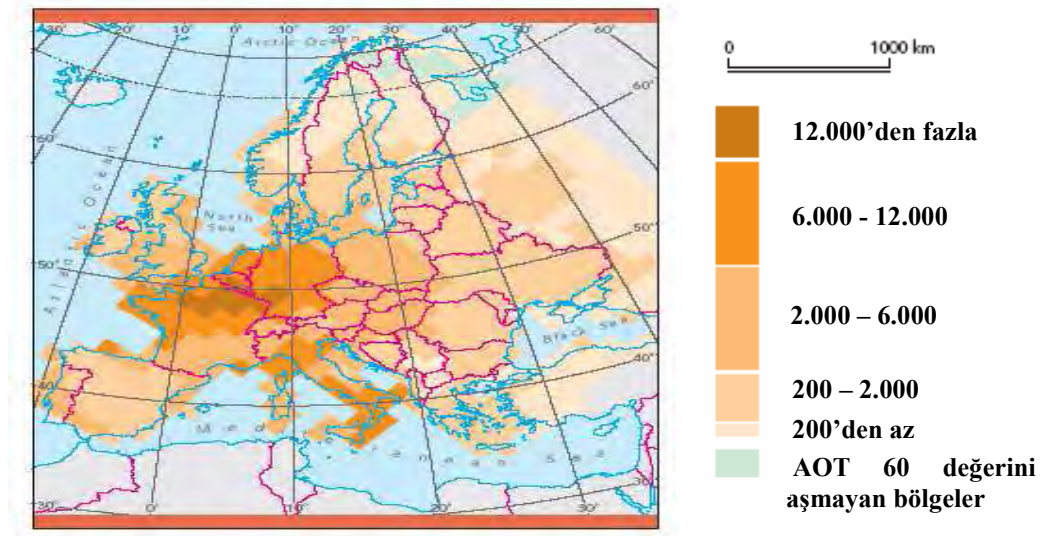
Ozonun insan sağlığı üzerindeki etkilerini belirlemek üzere AOT (accumulation over threshold) 60 terimi kullanılmaktadır ve 60 ppb'nin (120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) üzerindeki toplam ozon derişimleri hesaplanarak bulunmaktadır. Avrupa genelinde en yüksek AOT 60 değeri kuzey Fransa, Belçika ve güney batı Almanya'da görülmektedir [25]. (Bkz Şekil 3.6). Şekil 3.6'daki harita üzerinde gösterilen AOT 60 değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{saat}$), Avrupa ülkelerindeki 1990 yılı ozon emisyonları dikkate alınarak belirlenmiştir.

3.6.2. Hayvanlar üzerindeki etkileri

Hayvanların $> 400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ozon derişimlerine 2-3 saat maruz kalmaları sonucunda solunum hızlarında ve solunum yolları hassasiyetinde artma, akciğer hacminde azalma v.b. etkiler görülmektedir. $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altındaki seviyelerde ise akciğer enfeksiyonları ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$), iltihaplanma ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$), enzim aktivitesinin artması ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) v.b. rahatsızlıklara rastlanmaktadır. 240–500

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,12–0,25 ppm) seviyelerinde uzun süreli ozon maruziyetleri akciğer bölgesinde morfolojik değişikliklere neden olmaktadır. 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'den daha yüksek seviyelerde ozona maruz kalınması durumunda ise daha farklı etkiler görülebilmektedir [23].

Genel olarak, hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen bulgular, insanlar üzerindeki gözlemleri desteklemektedir.



Şekil 3.6. Avrupa Ülkelerindeki AOT 60 Değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{saat}$) [25]

3.6.3. Bitkiler üzerindeki etkileri

Ozonun bitkiler üzerindeki etkileri genel olarak üretim ve besin saklama kapasitesini düşürerek gelişmeyi engellemek, özellikle hassas bitkilerde hastalıklara, haşerelere ve çevresel etkilere karşı hassasiyeti artırmak, bitki yapraklarına zarar vermek veya ölümüne neden olmak şeklinde sıralanabilir.

Ozon, yaprak yüzeyindeki stomalardan geçerek, yaprak içerisinde bulunan su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Oluşan oksijen türleri oldukça reaktif olduklarından dolayı bitkinin doğal koruyucu mekanizmasını etkileyebilirler. Bitki hücreleri ve yaprak yüzeyindeki nekrotik ve klorotik bölgeler zarar görebilir. Bu tür etkiler, ozon episodlarına 2–3 gün süreyle maruz kalma sonucu gerçekleşmektedir. Daha uzun süreli maruziyetlerde ise fotosentezin azalması gibi fizyolojik değişiklikler gözlenmektedir. Örnek olarak,

kronik ozon maruziyeti sonucu kiraz yaprağında oluşan zarar, % şeklinde Şekil 3.7'da gösterilmektedir [20].



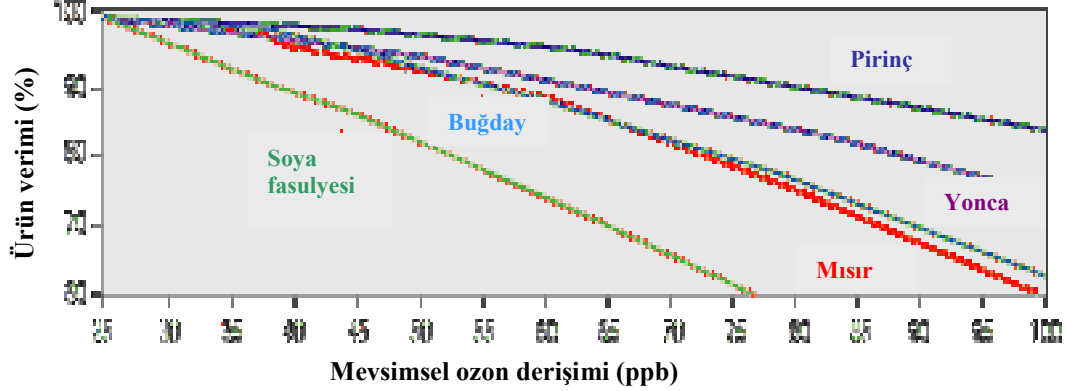
Şekil 3.7. Bitki Yaprığının Ozondan Kronik Olarak Etkilenme Yüzdeleri (Kiraz Yaprığı Örneği) [20]

Ozonun bitkiler üzerindeki etkilerinin belirlenmesinde AOT 40 terimi kullanılmaktadır. AOT 40, Mayıs-Temmuz ayları boyunca sabah 8.00 ve akşam 20.00 saatleri arasında 40 ppb'nin ($80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) üzerindeki saatlik toplam ozon derişimleri olarak tanımlanmaktadır [25]. Üç aylık süre içerisinde 40 ppb'nin üzerindeki her bir saatlik derişimden eşik değer olan 40 ppb değeri çıkarılarak elde edilen değerler toplanarak hesaplanmaktadır. $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ değeri, ozonun bitkiler üzerindeki olumsuz etkisinin direkt olarak görülebildiği kritik bir değerdir. AOT 40, bitkilerin gerçek değil potansiyel maruziyetlerini ifade eden bir terimdir. Kuru ve sıcak koşullarda bitkiler stomalarını kapatarak kendilerini korumaya alırlar. Bu koşullarda ozon derişimlerinin yüksek olmasına rağmen, bitki stomalarının kapalı olması ozon etkilerini en aza indirmektedir.

AOT tanımı ozon monitorlama işleminin kolay bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ancak, monitorlama koşullarına göre AOT değerini hassas kılan birtakım faktörler söz konusudur. Bu duruma örnek olarak, ölçüm yapılan yükseklik verilebilir. Ozonun 1 m yükseklikte (ürünler) veya 10 m yükseklikte (ağaçlar) monitorlanması AOT değerinde farklılık yaratabilir.

Duman episodları süresince ürünlerin ozon derişimlerine kısa süreli maruziyetleri sonucu gözle görülebilir etkiler ortaya çıkmaktadır. En önemli etki ise özellikle tarımsal ürünlerin, yetiştirme döneminde ozon derişimlerine kronik maruziyetleri sonucu ürün veriminde gözlenen düşüşlerdir. Şekil 3.8'de mevsimsel ozon derişimlerine bağlı olarak bazı ürünlerin verimlerinde meydana gelen değişiklikler grafiksel olarak gösterilmektedir. Ozonun özellikle ıspanak, tütün v.b. ozona karşı hassasiyeti yüksek bitkiler üzerinde negatif etkileri söz

konusudur. Hollanda’da ürünlerin yetiştirme dönemi boyunca ortalama ozon derişimlerinin % 30 azaltılması, yıllık 200 milyon Euro kazanç sağlamaktadır[25].



Şekil 3.8. Mevsimsel Ozon Derişimlerinin Tarımsal Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi [26]

Avrupa Birliği ülkelerinde ozonu oluşturan bileşenlerin emisyonlarında gerçekleştirilen azaltmalara bağlı olarak, ürünler için AOT 40 değerlerinde 2010 yılına kadar % 25 oranında azalma hedeflenmektedir [25].

3.6.4. Malzemeler üzerindeki etkileri

Ozonun, malzemeler üzerinde direkt, indirekt ve sinerjistik olmak üzere farklı etkileri söz konusudur [23].

Direkt etkiler: Ozonun özellikle organik maddeler üzerinde önemli etkileri söz konusudur. Ozonun en önemli etkisi, yapılarında çift bağ içeren organik polimerler üzerindedir. Zarar verme mekanizması, ortalama moleküler ağırlığında azalma ve çekme kuvvetinin azalması olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilmektedir. Ozon ayrıca kauçuk, boyalı yüzeyler, kumaşlar v.b. organik malzemeler üzerinde de boya renginin solması, kauçukların çatlaması, kumaş dayanıklılığının azalması gibi etkilere sahip bir bileşendir.

İndirekt etkiler: Ozonun NO₂ ile gerçekleştirdiği reaksiyon sonucunda iç ortam veya açık ortamda birçok malzeme üzerinde etkili olan HNO₃ oluşmaktadır. HNO₃, çok reaktif ve temas halinde bulunduğu herhangi bir yüzeyde hemen çökebilecek yapıda bir bileşendir.

Sinerjistik etkileri: Ozonun SO₂ ile birlikte oluşturduğu birtakım sinerjistik etkiler söz konusudur, ancak bu konu çok az çalışmada ele alınmıştır. Karşılaştırma yapıldığı durumda, SO₂'nin ozon ile birlikte oluşturduğu sinerjistik etki, NO₂ ile birlikte gerçekleştirdiği sinerjistik etkiye oranla daha fazladır.

3.6.5. Sera gazı etkisi

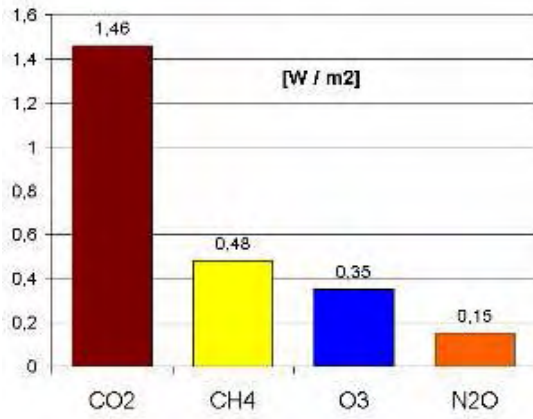
Üçüncü önemli sera gazı olarak bilinen troposferik ozon, CO₂ ve CH₄ gazı gibi dünyaya ulaşan güneş radyasyonunu absorplayarak, atmosferin alt katmanlarının ısınmasına neden olmaktadır. Troposferik ozon miktarındaki artış, toplam sera etkisinin % 20 oranında artmasına neden olmaktadır. Bu tür etkiler dünya-atmosfer arasındaki radyasyon dengesini etkilemekte ve buna bağlı olarak da atmosferin sıcaklık yapısı değişmektedir.

Potansiyel iklimsel etkilerin karakterize edilmesinde “radyasyon akısı (ΔF)” terimi kullanılmaktadır. W/m² olarak ifade edilen radyasyon akısının pozitif değeri, tutulan enerjideki artış ve dolayısıyla ısınma, negatif değeri ise daha fazla enerji kaybı ve buna bağlı olarak da soğuma olarak ifade edilmektedir. Troposferik ozon, insan aktivitelerinden dolayı özellikle kuzey yarımkürede daha çok artış göstermektedir. Yapılan birtakım çalışmalar ve oluşturulan modeller ozon tarafından yaklaşık 0,5 W/m²'lik pozitif bir radyasyon yaratıldığını göstermektedir. Bu değer, diğer sera gazlarının oluşturduğu toplam radyasyon akısının % 20'si olarak bilinmektedir [27].

Şekil 3.9'de sera gazı olarak bilinen önemli gazların radyasyon akısına olan pozitif katkıları gösterilmektedir.

Radyasyon gücündeki değişime bağlı olarak dünya yüzeyinde meydana gelen ortalama sıcaklık değişimi (ΔT_s), 3.13 nolu denklem ile gösterilmektedir[20].

$$\Delta T_s / \Delta F = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C} / (\text{W}/\text{m}^2) \quad (3.13)$$



Şekil 3.9. Farklı Sera Gazlarının Radyasyon Akısına Katkıları [20]

3.7. Ozonun Mevzuattaki Yeri

Ozonun insan ve bitkiler üzerindeki önemli etkileri göz önüne alınarak, insan ve bitki sağlığını korumaya yönelik olarak bir takım hava kalitesi standart değerleri oluşturulmuştur.

WHO tarafından insan sağlığını korumaya yönelik olarak ozon için belirlenen standart değer $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 8 saatlik ortalama değerdir [25]. Ancak yapılan sürekli monitorlama çalışmaları sonucunda, Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde ve diğer Avrupa ülkelerinde bu standart değer aşılması rapor edilmiştir. 2010 yılına yönelik planlanan hedefler, insan sağlığını korumak amacıyla belirlenen $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'lük değer aşılması gün sayısının düşürülmesine yöneliktir. 1990 yılında 67 olan ve sınır değer aşılması gün sayısının, 2010 yılında 49'a düşürülmesi planlanmaktadır.

Daha düşük ozon seviyelerine bir saatten daha uzun süreli maruziyetlerin insan sağlığını etkileyebileceği göz önüne alınarak USEPA tarafından 1 saatlik 0,12 ppm hava kalitesi standart değeri, 8 saatlik 0,08 ppm olarak değiştirilmiştir. Ancak halk sağlığını korumaya yönelik oluşturulmuş bu değer 33 eyalette aşıldığı belirtilmektedir [28].

Çeşitli ülkelerde ozon için önerilen açık ortam hava kalitesi standart değerleri; Japonya ve İsviçre'de 1 saatlik ortalama değer 60 ppb ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Kanada'da 8 saatlik ortalama değer 65 ppb ($130 \mu\text{g}/\text{m}^3$) olarak belirtilmektedir[28].

Türkiye’de ise ozon ve fotokimyasal oksitleyiciler için oluşturulmuş 1 saatlik ortalama sınır değeri (KVS), $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ’dür [17].

Ozonun bitkiler üzerindeki uzun süreli etkilerine yönelik olarak oluşturulan hava kalitesi standartları, verilen süreye ait ortalama derişim değerlerine dayalı olarak oluşturulmaktadır. Bitkilerin büyüme sezonu ortalama değerinin, yedi saatlik periyotlara ait (genellikle 09.00–16.00) günlük derişimlerin ortalaması şeklinde elde edilmesi buna örnek olarak gösterilebilir.

Doğal bitki sağlığının korunması ve % 5 ve üzerindeki ürün kayıplarının önlenmesi amacıyla WHO tarafından AOT 40 değerinin Mayıs-Temmuz arasında gündüz saatleri içerisinde $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3$.saat değerini aşmaması önerilmektedir. Ancak, birçok Avrupa Birliği ülkesinde bu değerin aşıldığı belirtilmektedir. Ormanların korunması amacıyla WHO tarafından Nisan-Eylül arasında 24 saatlik $20000 \mu\text{g}/\text{m}^3$.saat AOT 40 belirlenmiştir. İskandinavya, İrlanda ve UK’de elde edilen değerler söz konusu standardın altında olmasına rağmen, diğer Avrupa ülkelerinde bu değerin aşıldığı rapor edilmiştir [25].

Türkiye’de ise bitki sağlığını korumaya yönelik olarak ozon için oluşturulmuş hava kalitesi sınır değeri bulunmamaktadır.

3.8. Ozon Örnekleme ve Ölçüm Metotları

Troposferik ozonun ölçümünde aktif ve pasif örnekleme metotlarının yanı sıra, otomatik ölçüm metotları da kullanılmaktadır.

Ozon için kullanılan en yaygın aktif örnekleme yöntemi, “Nötral Tamponlanmış Potasyum İyodür” (Neutral Buffered Potassium Iodide, NBKI) yöntemidir. Bu yöntemde, ozonun potasyum iyodür ile gerçekleştirdiği reaksiyon sonucu açığa çıkan iyotun spektrofotometrik olarak analizi yapılmaktadır [29].

Ozon için kullanılan otomatik ölçüm metotları ise ultraviyole fotometrik metot, kimyasal ışımaya (Chemiluminescence) metodu, kulometrik (Coulometric) metot sayılabilir. Ultraviyole fotometrik yöntem, atmosferik ozon derişimi, ozon içinden 254 nm dalga boyunda geçirilen UV ışınlarının absorblanan miktarlarının derişimleri ölçülerek belirlenir. Kimyasal ışımaya metodu, ozon ile etilenin reaksiyonu sonucunda oluşan ışığın şiddetinin fotometrik olarak sürekli ölçülmesi

esasına dayanır. Kulometrik metotta ise, örneklenen hava içerisindeki toplam yükseltgen madde derişimi sürekli olarak ölçülmektedir.

Otomatik ölçüm metotlarının yanı sıra ozon ölçümünde DOAS, DIAL v.b. optik metotlar da kullanılmaktadır. Çizelge 3.5’de troposferik ozon ölçümünde kullanılan metotlar özetlenmektedir [23].

Çizelge 3.5. Ozon Ölçüm Metotları [23]

Metot	Tanımlama	Referans	Avantaj/Dezavantaj
1.Manuel Metotlar			+ Düşük maliyetli - Kesikli ve zaman alıcı ölçümler
• BAKI	Borik asit içinde ozonun absorpsiyonu Tamponlanmış potasyum iyodür + fotometre	(Flamm)	- Ozona spesifik değil
• NBKI	Nötral tamponlanmış potasyum iyodür içinde ozonun absorpsiyonu + fotometre	EPA	- Ozona spesifik değil - Pozitif girişimlerin olması
• İndigo sulfonik asit metodu	İndigo sulfonik asit çözeltisi içinde ozonun absorpsiyonu + fotometre	VDI 2468 B1.5	- Muhtemel girişimlerin olması
• Pasif örnekleme	Absorban maddeler (DPE, KI, indigo) üzerinde pasif örnekleme + fotometre		+ Düşük maliyetli, geniş ölçekte gözlemlene için ideal - Kısa zaman aralıklarında uygulanamaması
2.Otomatik Metotlar			+ Sürekli ve reel zaman ölçümleri yapılması - Düzenli kalibrasyon ve bakım gerektirmesi
• Kimyasal ışıma (Chemiluminescence)	Ozon ve etilen arasındaki kimyasal ışıma reaksiyonunun ölçümü	ISO 10313 VDI 2468	- Etilen yanabilir bir gazdır
• UV fotometrik metot	Ozon ile UV absorpsiyon ölçümü	ISO CD 13964	- Muhtemel girişimlerin olması (nem,bazı UOB'ler)
3.Optik Metotlar			+ Eş anlı birçok bileşenin analizinin yapılması
3.1. DOAS spektrometre	Işık yolu boyunca diferansiyel optik absorpsiyon spektrofotometresi		+ Kolay olması ve bakım gerektirmemesi - Pahalı analizör olması, atmosferdeki sisin ölçümleri yanıltması - Alan kalibrasyonunun karmaşık olması
3.2.DIAL spektrometre	Geriye yansıyan lazer ışığın diferansiyel optik absorpsiyonu		+ 2 boyutlu harita çıkarılması - Pahalı analizör olması

4. HAVA KALİTESİ MONİTORLAMA METOTLARI

Atmosferde bulunan kirletici bileşenler, aralarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ve atmosferik koşullardan etkilenmektedir. Bu durum, kirletici bileşenlerin hangi bölgelerde daha yoğun ve kirliliğe sebep olduklarının belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu noktada, mümkün olduğu kadar sık periyotlarda ve çok noktada hava kalitesi monitorlama çalışmalarının gerçekleştirilmesi oldukça önem kazanmaktadır. Hava kalitesi monitorlamasında en yaygın kullanılan metotlar şunlardır [30]:

- Pasif örnekleme
- Aktif örnekleme
- Otomatik örnekleme

Bu metotların yanı sıra, çok yaygın olmamakla birlikte uzaktan algılama metotları ve biyoin dikatörler de hava kalitesi monitorlamasında kullanılan metotlar arasında yer almaktadır.

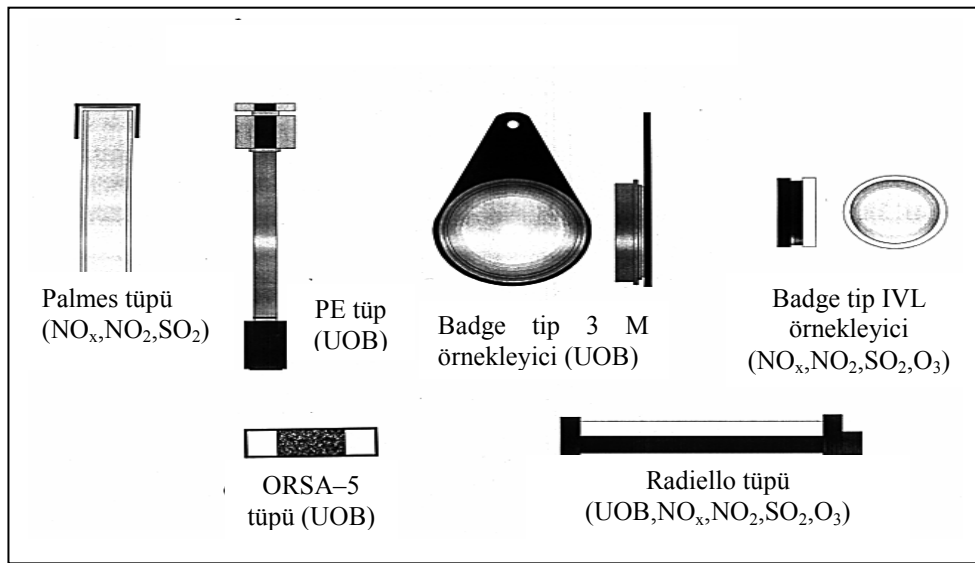
4.1. Pasif Örnekleme Metodu

Hava kalitesinin belirlenmesi amacıyla kirletici gazların atmosferik derişimlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda aktif örnekleyciler, otomatik on-line analizörler ve uzaktan algılayıcıların yanı sıra pasif örnekleme prensibine dayalı kesikli veya yarı-kesikli manuel teknikler de kullanılabilir. Günümüzde pasif örnekleme gibi ucuz, yoğun insan gücü gerektirmeyen ve işletimi kolay yöntemler; (1) iş yeri ortamı, (2) iç ortam ve (3) bölgesel ölçekli açık ortam hava kalitesinin monitorlanmasında önem kazanmaktadır. Ayrıca, pasif örnekleycilerin kullanımı, uzun süreli ve farklı noktalarda eş anlı ölçümlerin gerçekleştirilmesi, hava kirliliği modellenmesine yönelik verilerin üretilmesi v.b. çalışmalara da olanak sağlamaktadır [31].

Pasif örnekleyciler, atmosferden gaz örneklerini herhangi bir aktif hava hareketine gereksinim olmadan, moleküler difüzyon kontrolündeki bir hızda toplayabilme özelliğine sahip ekipmanlardır. Böylelikle herhangi bir elektrik gücü veya pompa gereksinimi duyulmaksızın atmosferdeki kirletici gazlar, moleküler

difüzyon yoluyla belli bir hızda örnekleyicinin kapalı ucunda yer alan sorbent üzerinde tutulmaktadır.

Günümüzde SO_2 , NO_2 , O_3 , CO , benzen gibi birçok kirlenici bileşenin örneklenmesi amacıyla geliştirilmiş pasif örnekleyiciler mevcuttur. SO_2 ve NO_2 'nin örneklenmesinde kullanılan Palmes difüzyon tüpü en iyi bilinen pasif örnekleyici olmakla birlikte, bunun dışında yaygın olarak kullanılan farklı tip örnekleyiciler de söz konusudur. Şekil 4.1'de, günümüzde kullanılmakta olan farklı tipteki pasif örnekleyiciler için bazı tipik örnekler gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Günümüzde Kullanılmakta Olan Bazı Pasif Örnekleyici Tipleri [32]

Pasif örnekleyicilerde örnekleme yapılan ortam ile toplama ortamı arasında yer alan bir bariyerin bulunması da birçok pasif örnekleyicinin sahip olduğu ortak özellikler arasında yer almaktadır. Sistemde bulunması gereken bariyerin, bilinen derişimdeki gaz moleküllerinin toplanma hızını belirlemesi ve sıcaklık, nem, rüzgar v.b. dış faktörlerin bu hız üzerindeki etkilerini en aza indirmesi açısından ayrı bir önemi bulunmaktadır [33].

Farklı tipte pasif örnekleyiciler olduğu gibi, pasif örnekleme teknikleri de örneklemede kullanılan ortam, örnek tipi, elde edilen analitik bilgi türü ve bu bilginin elde edilmiş şekline bağlı olarak sınıflandırılmaktadır (Bkz Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Pasif Örnekleme Tekniklerinin Sınıflandırılması [33]

Sınıflandırma Parametresi	Karakteristik	Pasif Örnekleme Tipi
Örneklemede kullanılan ortam	<ul style="list-style-type: none">• Örneklenebileşene göre hazırlanmış bir tutma ortamı içeren sistem	<ul style="list-style-type: none">• Pasif örnekleyciler• Katı faz mikroekstraksiyon (KFME) fiberi• Yarı geçirgen membran sistemi• Tek çözücü damlatımı (single solvent droplet)
	<ul style="list-style-type: none">• Canlı organizmalar	<ul style="list-style-type: none">• Biyoindikatörler• Biyomonitörler
Örnek tipi	<ul style="list-style-type: none">• Gaz-açık ortam havası-iç ortam havası-işyeri atmosferi	<ul style="list-style-type: none">• Pasif örnekleyciler• KFME• Biyoindikatörler• Biyomonitörler
	<ul style="list-style-type: none">• Sıvı-yüzey suları-içilebilir su	<ul style="list-style-type: none">• Pasif örnekleyciler• KFME• Yarı geçirgen membran sistemi• Biyoindikatörler• Biyomonitörler
	<ul style="list-style-type: none">• Katı- toprak	<ul style="list-style-type: none">• Pasif örnekleyciler• KFME
Elde edilen analitik bilgi türü	<ul style="list-style-type: none">• Uzun süreli zaman ağırlıklı ortalama derişim (TWA)	<ul style="list-style-type: none">• Arazi monitörleri
	<ul style="list-style-type: none">• Bireysel maruziyet• Pik derişim• 8 saatlik ortalama derişim	<ul style="list-style-type: none">• Kişisel örnekleyciler
Analitik bilginin elde edildiği koşullar	<ul style="list-style-type: none">• Canlı organizmaların gözlemlenmesi	<ul style="list-style-type: none">• Biyoindikatörler
	<ul style="list-style-type: none">• Örnekleycide toplanan analit miktarının belirlenmesi	<ul style="list-style-type: none">• Pasif örnekleyciler• KFME• Biyomonitörler

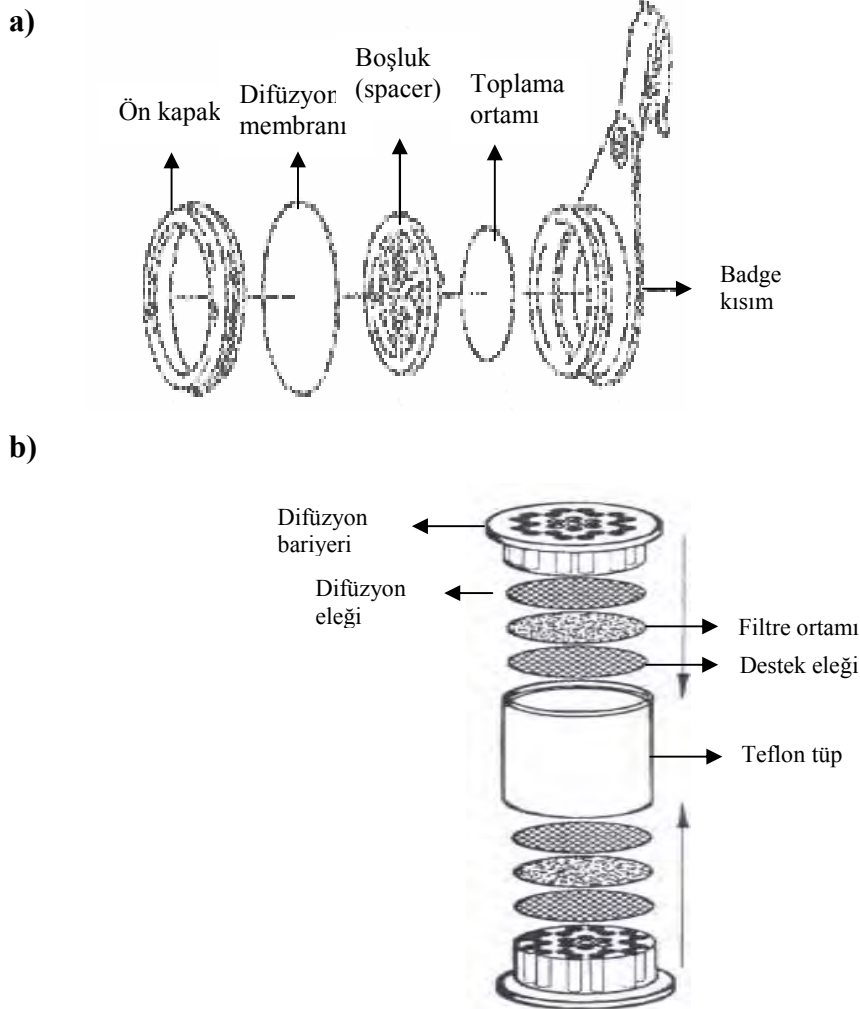
4.1.1. Pasif örnekleme metodunun genel prensibi

Pasif örnekleme metodu, gaz moleküllerinin örneklene ortamdan toplama ortamına doğru serbest akışına dayanmaktadır. Bu akış, gaz bileşeninin iki ortam arasındaki kimyasal potansiyel farklılığından kaynaklanmaktadır. Gaz moleküllerinin bir ortamdan diğerine net akışı, sistem dengeye ulaşınca veya örnekleme işlemine son verilinceye kadar devam etmektedir. Dengeye ulaşmış bir örnekleyci tarafından toplanan bileşen miktarı zamanla değişmez ve buna bağlı

olarak örnekleme ortamındaki bileşen derişiminde de herhangi bir değişim söz konusu olmaz [33].

Kullanıcı tarafından örnekleme işleme son verilinceye kadar örnekleme devam ettiği durumda, örnekleme ortamında toplanan bileşen miktarı, bileşenin örnekleme ortamındaki derişimi, örnekleme hızı ve örnekleme süresine bağlıdır. Örnekleme hızı ve atmosferik bileşen derişimi bilindiği takdirde zaman ağırlıklı ortalama derişim değeri kolaylıkla hesaplanabilir.

Günümüzde kullanılan pasif örnekleme cihazları, tiplerine göre *badge* ve *tüp* olma üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. İki farklı türdeki örnekleme cihazının bileşenleri Şekil 4.2’de gösterilmektedir.

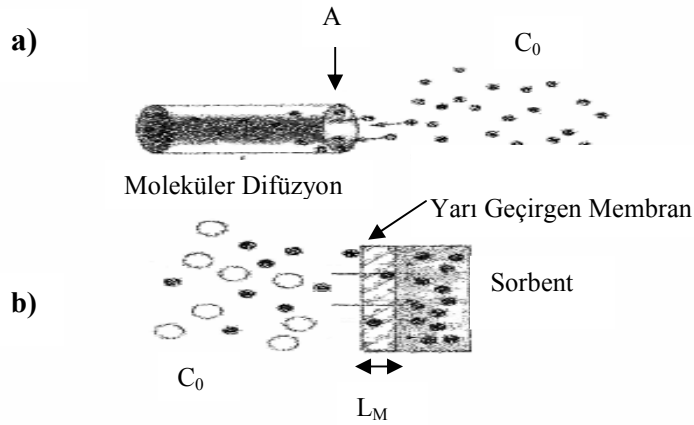


Şekil 4.2. a) Badge, b) Tüp Şeklindeki Pasif Örnekleme Cihazları [34]

Pasif örnekleme cihazlarının badge ve tüp şeklinde sınıflandırılması, örnekleme cihazının geometrisi esas alınarak yapılan bir sınıflamadır. L/A (difüzyon yolu

uzunluğu/örnekleyici kesit alanı) oranı 1'den büyük olduğu durumda tüp, bu oran 1'den küçük olduğu durumda ise badge tip örnekleyici olarak adlandırılmaktadır.

Badge ve tüp örnekleyiciler ile gerçekleştirilen pasif örnekleme ise, difüzyon veya geçiş (permeasyon) yoluyla olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilmektedir. Şekil 4.3'de, iki farklı pasif örnekleme prosesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.3. a) Difüzyon, b) Geçiş (Permeasyon) Şeklindeki Pasif Örnekleme Prosesi [33]

İki örnekleme prosesinde de (difüzyon, permeasyon) örnekleyici (badge veya tüp), örneklenecek ortama maruz bırakılmakta ve C_0 derişimine sahip gaz molekülleri, difüzyon yoluyla gerçekleşen örneklemede L uzunluğundaki örnekleyicinin A kesit alanına sahip açık ucundan difüzyon yoluyla örnekleyicinin kapalı ucundaki toplama ortamına ulaşırken, permeasyon şeklinde gerçekleşen örneklemede ise C_0 derişimine sahip gaz molekülleri, L_M kalınlığındaki yarı geçirgen, polar (selüloz v.b.) veya apolar (polietilen, polipropilen gibi sentetik polimerler) bir membrandan geçerek sorbent olarak adlandırılan toplama ortamına ulaşmaktadır. İki durumda da, taşınımı sağlayan itici güç, bariyerin iki tarafında da bulunan gaz bileşeninin kimyasal potansiyeli arasındaki farktır. Bu fark, gaz molekülleri örnekleyicide toplandıkça azalmaktadır.

Moleküler difüzyona dayalı olarak gerçekleşen pasif örnekleme metodu, I. Fick Yasasıyla ifade edilmektedir. Buna göre, L difüzyon yoluyla t süresinde toplanan bileşen miktarının (Q) diferansiyel olarak zamana bağlı değişimi 4.1 nolu eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{D * A}{L} * (C_0 - C_a) \quad (4.1)$$

Eşitlikte;

Q: absorplanan bileşen miktarı (µg),

t: örnekleme süresi (s),

A: difüzyon yolunun kesit alanı (cm²),

D: kirletici bileşenin difüzyon katsayısı (cm²/s),

L: difüzyon yolunun toplam uzunluğu (cm),

C₀: örneklenen ortamdaki kirletici bileşen derişimi (µg/m³) ve

C_a: absorban madde üzerindeki bileşen derişimidir (µg/m³).

Absorban madde üzerindeki bileşen derişiminin başlangıçta sıfır olduğu (C_a=0) kabul edilerek 4.1'de verilen diferansiyel denklem çözüldüğünde 4.2 nolu eşitlik elde edilmektedir [33]:

$$C_0 = Q * \frac{L}{D * A * t} \quad (4.2)$$

Difüzyon yolu uzunluğu, kesit alanı ve difüzyon katsayısı bir örnekleme sistemi için sabittir ve (D*A)/L oranı örnekleme hızı (SR) olarak ifade edilmektedir.

I.Fick Yasası, bir membran boyunca geçiş yoluyla kütle transferi söz konusu olduğu durumda da geçerlidir. Gaz örnekleme için t süresi sonunda toplanan örnek miktarı (Q) 4.3 nolu eşitlik ile ifade edilmektedir [33]:

$$Q = \frac{S * A}{L_M} * p_1 * t \quad (4.3)$$

Q ve A değerleri 4.1 nolu eşitlikte de belirtilirken, S, geçirgenlik katsayısı (cm²/dak), L_M membran kalınlığı (cm) ve p₁, membran yüzeyi etrafındaki bileşenin kısmi basıncı olarak ifade edilmektedir.

Bileşenin kısmi basıncı, 4.4 eşitliği ile atmosferik derişime dönüştürülebilir:

$$p_1 = a * C_0 \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte, a, bileşenin kısmi basıncı ve derişimi arasındaki bağıntıyı sağlamak üzere kullanılan bir sabittir. Sabit sıcaklıkta S, A, a ve L_M değerleri de sabit olmakla birlikte, bu parametrelerin bir fonksiyonu olan kalibrasyon sabiti (k) 4.5 nolu eşitlik ile ifade edilebilir:

$$\frac{1}{k} = \frac{S * A * a}{L_M} \quad (4.5)$$

Q ve t değerleri bilindiği takdirde 4.6 nolu eşitlik kullanılarak örneklenen bileşenin derişimi hesaplanabilir:

$$C_0 = \frac{Q * k}{t} \quad (4.6)$$

Bir pasif örnekleycinin yanıtlama süresi (response time), difüzyon veya geçiş bariyeri boyunca örnek bileşenin taşınım hızı ile belirlenir. Bu hız, bileşenin difüzyon katsayısı büyüklüğüne bağlıdır. Difüzyon yoluyla transferin gerçekleştiği pasif örnekleycilerde yanıtlama süresi;

$$t_R = \frac{L^2}{2 * D} \quad (4.7)$$

şeklindedir.

Burada, t_R, bileşenin difüzyon bölgesinde kalış süresidir. Gaz örnekleme işleminde yanıtlama süresi saniye mertebesinde ve bu yüzden toplam örnekleme süresi ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu görülmektedir.

Bir membrandan geçiş yoluyla transferin gerçekleştiği pasif örnekleycilerde ise yanıtlama süresi 4.8 nolu eşitlik ile hesaplanmaktadır:

$$t_R = \frac{L_M^2}{6 * S} \quad (4.8)$$

Bir bileşğin geçirgenlik katsayısı, difüzyon katsayısından daha düşük olmasına rağmen, membranın yeteri kadar ince olması durumunda pasif örnekleyicinin yanıtlama süresi oldukça kısa olabilir. 100 µm'den daha ince membranlar için yanıtlama süresi saniyeler mertebesinde.

Difüzyon ve permeasyon şeklinde gerçekleşen pasif örnekleme için geçerli eşitlikler Çizelge 4.2'de karşılaştırmalı olarak yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Difüzyon ve Permeasyon Şeklinde Gerçekleşen Pasif Örneklemede Kullanılan Eşitlikler

Difüzyon Şeklinde Pasif Örnekleme	Permeasyon Şeklinde Pasif Örnekleme
$C_0 = Q * \frac{L}{D * A * t}$	$C_0 = \frac{Q * k}{t}$ $Q = \frac{S * A}{L_M} * p_1 * t$ $p_1 = a * C_0$ $\frac{1}{k} = \frac{S * A * a}{L_M}$
$SR = \frac{D * A}{L}$	$SR = \frac{S * A}{L_M}$
$t_R = \frac{L^2}{2 * D}$	$t_R = \frac{L_M^2}{6 * S}$

4.1.2. Pasif örnekleyici performans karakteristikleri

Açık ortam monitorlanmasında pasif örnekleyicilerin kullanılması bir takım performans karakteristiklerinin bilinmesini gerektirmektedir. Bu karakteristikler bilindiği takdirde, örnekleyicinin amaçlanan örnekleme işlemi için uygun olup olmadığı belirlenebilir. Bir pasif örnekleyici seçilirken, söz konusu

karakteristikler göz önüne alınarak örnekleyicinin, ilgilenilen bileşenin örneklenmesindeki veriminin test edilip doğrulanması gerekmektedir. Bu da validasyon çalışmalarının yapılmasını gerektirmektedir. Bu çalışmalar kapsamında ele alınması gereken parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kör (blank) değeri,
- Desorpsiyon (ekstraksiyon) verimliliği,
- Örnekleme hızı,
- Tekrarlanabilirlik,
- Doğruluk (standart metotlarla uyum),
- Derişim seviyesi ve örnekleme süresi etkisi,
- Nem, rüzgar hızı ve sıcaklık etkisi,
- Örnekleme öncesi ve sonrası saklama süresi

Bir pasif örnekleyicinin örnekleme hızı ve analitik metodun hassasiyeti, minimum örnekleme süresini; örnekleme hızı ve absorban kapasitesi ise maksimum örnekleme süresini belirlemektedir. Hesaplanan maksimum örnekleme süresi, istenen örnekleme süresinden daha az olduğu takdirde, iki veya daha fazla örnekleyici seri olarak kullanılarak istenen örnekleme periyodu elde edilebilir. Minimum ve maksimum örnekleme süreleri 4.9 ve 4.10 eşitlikleri yardımıyla hesaplanmaktadır [35]:

$$\text{Minimum örnekleme süresi(dak)} = \frac{\text{dedeksiyon limiti, mg / m}^3}{0,2 * (ES, \text{mg / m}^3 / \text{cm}^3) * (SR, \text{cm}^3 / \text{dak})} \quad (4.9)$$

$$\text{Maksimum örnekleme süresi(dak)} = \frac{\text{örnekleyici kapasitesi (mg / m}^3)}{2 * (ES, \text{mg / m}^3 / \text{cm}^3) * (SR, \text{cm}^3 / \text{dak})} \quad (4.10)$$

Eşitliklerde yer alan ES, ilgilenilen bileşen için maruziyet standart değeri ve SR, örnekleme hızı olarak ifade edilmektedir. Dedeksiyon limiti, belli bir örnekleme süresi boyunca toplanan ve analiz edilebilecek minimum kirletici bileşen miktarıdır ve pasif örnekleyicinin toplama verimi ile kullanılan analitik metodun doğruluğunun bir sonucudur. Örnekleyici kapasitesi ise, pasif örnekleyicinin tutma verimi açısından doygunluğa ulaştığının bir ifadesidir ve bu noktadan sonra örnekleyici tarafından tutulan bileşen miktarında herhangi bir

değişiklik olmaz. Örnekleme süresi ve örneklenen bileşenin derişimi örnekleyci kapasitesini belirleyen faktörlerdir.

Örnekleme alanına getirilen pasif örnekleycinin ağızı açılarak belirlenen noktaya yerleştirilir ve örnekleme işlemi başlatılır. Ancak doğru ve güvenilir sonuçların elde edilmesi için herhangi bir kontaminasyon işleminden kaçınılmalıdır. Birkaç gün ile birkaç hafta arasında değişen örnekleme süresinden sonra, örnekleycilerin ağızı kapatılarak toplanan bileşen miktarının belirlenmesi amacıyla analiz için laboratuara götürülür. Bu amaçla kullanılan prosedürler örnekleyci tipi, örneklenen ortam v.b. faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Değişmeyen tek prosedür ise örnekleycide toplanan bileşen miktarının örneklenen ortamdaki derişim değerine dönüştürülmesi işlemidir [32].

4.1.3. Pasif örnekleycilerin geçerliliğinin onaylanması

Yapılan bir takım teorik ve deneysel değerlendirmeler pasif örnekleyci geometrisi, alan/uzunluk oranı, örnekleme hızı kontrolü, yanıtlama süresi, yüzey hızı, absorban verimi gibi parametrelerle sıcaklık, basınç, nem, rüzgar hızı v.b çevresel faktörlerin örnekleyci performansı üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.

4.1.3.1. Örnekleyci geometrisinin etkisi

Pasif örnekleme yönteminin uygulanmaya başlandığı dönemlerde, yüzey hızının (face velocity) örnekleyci performansı üzerinde etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Örnekleycinin açık ucuna paralel yöndeki yüzey hızının minimum olması dış atmosferde “açlık etkisi (starvation effect)” ile sonuçlanabilir. Düşük rüzgar hızlarında, örnekleyci yüzeyindeki hava, örneklenen gaz bileşenini tüketebilir. Bunun sonucunda, gaz moleküllerinin moleküler difüzyon ile örnekleyci yüzeyine taşındığı laminer sınır tabakası uzunluğunda artma meydana gelmektedir. “Açlık etkisi (starvation effect)”nden dolayı, örneklenen gazın difüzyon yolu uzunluğu, örnekleyci uzunluğunun artması ile eşdeğerdir ve bu durum daha düşük derişim değerlerinin elde edilmesine neden olmaktadır. Bu etkiye bağlı olarak, 0 m/s’ye yakın hızlarda örnekleyci tarafından toplanan

bileşen kütlesindeki azalma % 30 değerine ulaşabilmektedir. Bu etki, geometrinin (A/L) bir fonksiyonu olan örnekleme hızına ($D \cdot A/L$) bağlıdır. Badge tip örnekleyciler yüksek alan/uzunluk oranına, dolayısıyla yüksek örnekleme hızına sahiptir. Bu örnekleyciler için minimum yüzey hızı 0,05–0,1 m/s iken, tüp şeklindeki pasif örnekleycilerin gereksinim duyduğu minimum yüzey hızı ise 0,001 m/s'dir [36].

Tersinir olarak, yüksek yüzey hızları difüzyon yolu boyunca türbülansa sebep olarak pasif örnekleyci performansını etkileyebilmektedir. Yapılan birtakım deneysel çalışmalar L/d (uzunluk/çap) oranı 2,5–3 değerinden büyük olan pasif örnekleycilerin yüksek yüzey hızlarından önemli derecede etkilenmediğini ortaya koymuştur.

4.1.3.2. Yanıtlama süresinin etkisi

Yatışkın koşullarda dengeye ulaşan bir örnekleme işleminin gerçekleşmesinde zamana bağlı bir yanıt (response) söz konusu olabilmektedir. Örnekleyci boyutlarını içeren $L^2/6D$ terimi zaman sabiti (τ) olarak ifade edilmektedir. $\tau < 10$ durumunun gerçekleştiği örnekleme sürelerinde % 10'dan daha fazla hatalar söz konusu olmaktadır. Özellikle yüksek τ değerlerini sağlayan tüp şeklindeki örnekleycilerde kısa süreli maruziyet limit değerlerinin (STEL) belirlenmesinde olumsuzluklarla karşılaşmaktadır. Genellikle, tüp uzunluğunun kısaltılması, belirtilen olumsuzlukları azaltacağından dolayı kısa süreli örneklemelelerde badge tip örnekleycilerin kullanımı daha uygundur [36].

4.1.3.3. Sıcaklık, basınç, nem ve güneş ışığı etkileri

Sıcaklık, pasif örnekleme prosesinde yer alan önemli bir parametredir. Sıcaklık artışıyla moleküler difüzyon katsayısı dolayısıyla örnekleme hızı artış göstermektedir. Gazlar için kinetik teoriye göre difüzyon katsayıları $T^{3/2}$ ile orantılıdır (burada T, mutlak sıcaklıktır). Buna göre, 5–35 °C aralığında difüzyon katsayısının teorik olarak % 16 değişmesi gerekmektedir. Pratikte ise 1 °C'lik bir

sıcaklık değişimi, difüzyon katsayısında % 0,2 oranında bir değişime neden olmaktadır [33].

Örnekleme hızı üzerinde sıcaklık etkisi, membran geçişli pasif örnekleycilerde daha azdır. Geçişgenlik katsayısının sıcaklıkla bağlantısı;

$$S=S^0 \exp(-E_p/RT)$$
$$E_p=\Delta H + E_D \quad (4.11)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

S^0 , standart geçişgenlik katsayısı ve E_p , taşınım için gerekli aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi, membrandaki analit çözeltisi entalpi değişimi (ΔH) ile difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisinin (E_D) toplamıdır. E_p değeri düşük olduğundan dolayı (≤ 10 kcal/mol), açık ortam sıcaklık aralığında örnekleme hızının sıcaklıkla bağlantısı ihmal edilebilecek kadar düşüktür [33].

Basınç ve nemin pasif örnekleme metodu üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla yapılan deneysel çalışmalar, atmosferik basıncın 2/3'üne kadar düşüş olmadıkça basıncın difüzyon katsayıları üzerinde etkili olmadığını, ancak bağlı nemin absorban verimi üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Atmosferik koşulların örnekleyci performansı üzerindeki etkilerini test etmeye yönelik gerçekleştirilmiş bir çalışmada (Tang ve ark., 2000), ozon monitorlamaya yönelik olarak geliştirilmiş ve absorban madde olarak sodyum nitritin kullanıldığı Maxxam pasif örnekleycisi örnekleme hızı 4.12 nolu eşitlik ile ifade edilmiştir.

$$SR = 14,8*T^{1/2} + 0,259*RH + 0,275*WSP - 197 \quad (4.12)$$

Eşitlikte; SR, örnekleme hızı (mL/dak), T, sıcaklık (K), RH, bağlı nem (%) ve WSP, rüzgar hızı (cm/s) olarak ifade edilmektedir. RH>80 olduğu durumda RH=80 ve WSP>130 olduğu durumda ise WSP=130 olarak kabul edilmektedir.

Ayrıca, atmosferik ozon derişimlerinin monitorlanmasında kullanılan Radiello pasif örnekleycisinin validasyon çalışmaları sonucu, sıcaklık ve nem gibi atmosferik koşulların örnekleme hızı üzerindeki etkisi ise 4.13 eşitliği ile ortaya konmuştur [37].

$$SR = 32,14 - 1,77*T + 0,73*H - 2,37*T*H \quad (4.13)$$

Görüldüğü üzere, atmosferik koşulların farklı tip pasif örnekleyiciler üzerindeki etkileri de farklılık göstermektedir.

Yarı saydam malzemeden yapılmış örnekleyicilerin kullanıldığı durumda pasif örnekleme yönteminin güneş ışığı yoğunluğundan etkilendiği ortaya çıkmıştır. Bu durum absorpsiyon ürünlerinin fotokimyasal bozunmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.3.4. Rüzgar hızının etkisi

Düşük rüzgar hızlarında gerçekleştirilen örnekleme işlemlerinde Bölüm 4.1.2.1’de bahsedildiği gibi “açlık etkisi (starvation effect)” söz konusu olmaktadır. Bu etkiyi, örnekleyiciyi dış ortamda serbest sirkülasyonlu bir alana yerleştirmek suretiyle ihmal edilebilir düzeye indirmek mümkündür.

Pasif örnekleyiciler ile yapılan çalışmalar, örnekleme hızının rüzgar hızı artışı ile logaritmik olarak arttığını göstermiştir. Yüksek rüzgar hızlarında gerçekleştirilen örnekleme işlemlerinde örnekleyici içindeki türbülans, etkin moleküler difüzyon uzunluğunun kısalmasına ve daha yüksek derişimlerin elde edilmesine yol açmaktadır. Sadece ucu açık örnekleyiciler bu etkiye daha hassastır, ancak genel olarak uzunluk/çap oranı 3’den büyük olan Palmes tüplerinin rüzgar hızından daha az oranda etkilendiği bilinmektedir [38].

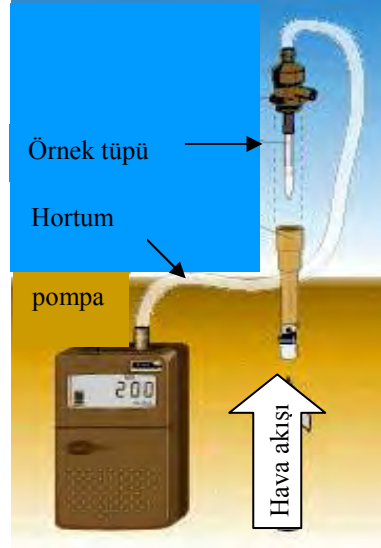
Tüplerin uygun bir şekilde tasarımı veya koruyucu ekipmanların kullanımı ile rüzgar hızı etkisi en aza indirilebilir. Ayrıca, rüzgar yönüne bağlı herhangi bir etkiden kaçınmak için örnekleyiciler açık ucu aşağıya gelecek şekilde düşey yönde monte edilmelidir.

4.2. Aktif (Yarı Otomatik) Örnekleme Metodu

Atmosferde bulunan kirletici bileşenlerin aktif örnekleme metodu ile örneklenmesi, belli bir süre boyunca bilinen hacimdeki havanın filtre veya kimyasal bir çözelti gibi bir tutma ortamından pompa yardımıyla geçirilmesi

esasına dayanmaktadır. Toplama işlemi; absorpsiyon, adsorpsiyon, impaction (partikül boyutuna göre seçimli toplama), filtrasyon, difüzyon, kimyasal reaksiyon veya bunların kombinasyonu şeklinde olabilir Bir aktif örnekleme sisteminin 3 önemli bileşeni söz konusudur:

- Pompa: şebeke veya bataryadan beslenen, bakımı yapılabilen, kararlı akış sağlayabilen özellikte olup, havanın örnekleme ortamına çekilmesi amacıyla,
- Örnekleme ortamı: çekilen hava içindeki kirletici bileşenin tutulması amacıyla,
- Kalibratör: pompa çekiş hızının doğruluğunun test edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 4.4’de bir aktif örnekleme sistemi örneği şematik olarak yer almaktadır.



Şekil 4.4. Tipik Bir Aktif Örnekleme Sistemi Örneği [35]

Aktif sistemler için örnekleme ekipmanı birim fiyatı yaklaşık 1000 \$’dır. Ayrıca, analizlerin yapılabilmesi için, yüksek fiyatlara sahip analitik cihazlara ihtiyaç vardır. İlave olarak, yeterli düzeyde donatılmış bir laboratuvar alt yapısı ve deneyimli teknik personelin bulunması gerekir.

Her örnekleme öncesi ve sonrasında pompa kalibrasyonu yapılarak, pompa çekiş hızı mL/dak veya L/dak olarak belirlenir. Açık ortam kirletici derişim değerlerinin hesaplanabilmesi için, örneklenen hava hacminin kesin olarak bilinmesi gerekmektedir. Bu değer belirlenebilmesi için çekiş hızının sabit tutulması önemli bir parametredir. Pompa çekiş hızı (mL/dak veya L/dak) ile

örnekleme süresi çarpılarak istenen süre içinde örneklenen hava hacmi hesaplanmaktadır [35].

Aynı zamanda örneklenen hava hacmi, sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin bir fonksiyonudur. Bu nedenle, örnekleme süresince bu değerlerin kaydedilmesi önemlidir. Aktif örnekleme yoluyla saatlik veya günlük periyotlarda örnekleme yapılabilir.

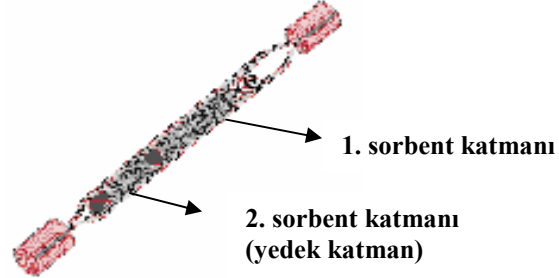
Aktif örnekleme sisteminde sorbent tüpleri, örnek torbaları (sample bags) ve impinger olmak üzere 3 farklı toplama ortamı kullanılmaktadır.

4.2.1. Sorbent tüpleri ile aktif örnekleme metodu

Gaz ve buharların örneklenmesinde birçok örnekleme metodu sorbent tüplerini kullanmaktadır. Sorbent tüpü, içi iki katman halinde katı sorbent madde ile doldurulmuş cam bir tüptür. Kullanılan sorbent maddeler şunlardır:

- Aktif karbon
- Silika jel
- Tenax
- XAD-2
- Kromosorbs (chromosorbs)

Kullanılan sorbent maddeler, ilgili bileşenin örneklenmesinde kullanılacak metoda göre seçilmektedir. Sorbent tüpleri ile örnekleme işlemi için, tüpün uç noktaları kırılarak örnekleme metodunda belirtilen çekiş hızına göre kalibre edilmiş pompa ile tüp boyunca hava çekışı sağlanır. 1. katmanda hava içindeki ilgili bileşenler tutularak uzaklaştırılır. Daha sonra hava 2.katman (yedek katman)dan da geçirilerek bileşenlerin tamamen uzaklaşması sağlanmış olur. 2. katmanda çok fazla kimyasal tutulması, 1. katmanda yeterli bileşen tutulmadığının bir göstergesidir. Şekil 4.5'de sorbent örnekleme tüpünün bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Sorbent Örneklemeye Tüpünün Bileşenleri [35]

Örneklemeye işleminden sonra tüpün uçları kapatılarak analiz için laboratuara götürülür. Sorbent madde tüpten çıkarılarak uygun çözücülerle, tutulan bileşenler ekstrakte edilir ve gaz kromatografi veya başka cihazlarla analiz işlemi gerçekleştirilir.

4.2.2. Örnek torbaları (sample bags) ile aktif örneklemeye metodu

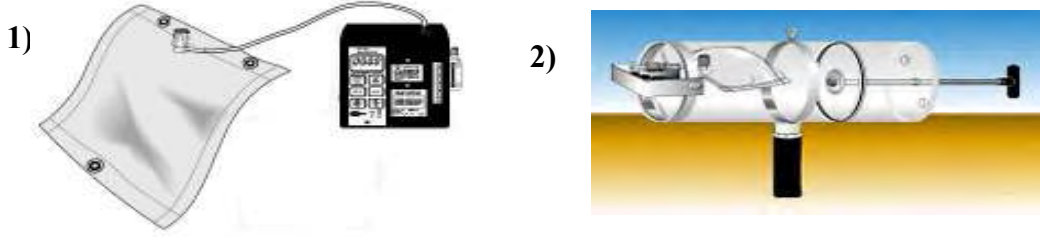
Kısa süreli açık ortam pik derişim değerlerini görmek veya kirletici bileşen seviyelerinin sabit kaldığı bölgelerde zaman ağırlıklı ortalama değerlerini belirlemek amacıyla örneklenen tüm havanın özel olarak hazırlanmış torbalarda toplanması söz konusu olabilmektedir. Örneklemeye torbalarıyla 2 farklı yolla örneklemeye işlemi gerçekleştirilebilir:

1. Pompa yoluyla pompaya teflon boru ile bağlantılı örneklemeye torbasına hava gönderilmesi şeklindedir.

2. Örneklemeye torbası, torbanın içini negatif basınçla doldurmak amacıyla pompayla tamamen boşaltılmış şırınga şeklindeki bir tüp içerisine yerleştirilmektedir. Pompa pistonu çekilerek örnek alınırken, pistonun itilmesiyle hava sistemden uzaklaştırılır.

Yukarıda bahsedilen 2 farklı yöntem Şekil 4.6'da şematik olarak gösterilmektedir.

Örnek toplandıktan sonra, örnekleri içeren torbalar direkt okuma cihazları kullanılarak arazide veya laboratuara götürülerek gaz kromatografi veya diğer yöntemlerle analiz edilebilir.



Şekil 4.6. Örnek Torbası Kullanılarak Oluşturulmuş İki Farklı Aktif Örnekleme Düzeneği [35]

4.2.3. Impinger ile aktif örnekleme metodu

Asitler, ozon, formaldehit v.b. bazı kimyasallar impinger kullanılarak örneklenebilmektedir. Impinger, örneklenecek bileşene ait örnekleme metodunda belirtilen toplama sıvısı ile doldurulan, özel olarak dizayn edilmiş cam şişelerdir. Absorbsiyon ve kimyasal reaksiyon için kullanılan impinger, absorpsiyon çözeltisine ve oluşan kimyasal maddelere karşı kimyasal olarak inert olmalıdır. Genellikle impinger, hava pompasının bir yanına monte edilerek kullanılmaktadır. Şekil 4.7’de impinger kullanılarak oluşturulmuş aktif örnekleme düzeneği örneği şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Impinger Kullanılarak Oluşturulmuş Aktif Örnekleme Düzeneği Örneği [35]

Bazı durumlarda impinger şişesi ağzına dağıtıcı yerleştirilir veya binlerce küçük delik oluşturulur. Böylelikle havanın yayılarak, içerisindeki bileşenin absorplayıcı sıvı ile daha iyi temas etmesi sağlanır. Örneklenen bileşen, örnekleme süresince absorplayıcı sıvı içerisinde fiziksel olarak çözünmek veya kimyasal olarak reaksiyona girmek suretiyle tutulur. Örnekleme süresi sonunda toplama sıvısı analiz edilerek ilgili bileşen derişimleri hesaplanır. Impinger şişeleri analiz sonrasında temizlenerek tekrar kullanılabilir.

4.3. Otomatik (Sürekli) Örnekleme Metodu

Otomatik örnekleme metodu kullanıldığı durumda, kirletici bileşenlerin saatlik veya daha kısa süreli analizleri yapılabilmektedir. Otomatik analizörler, ölçülen gazın fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanarak sürekli olarak tayinlerine olanak sağlamaktadır. Örneklenen hava, gazın optik özelliğine göre doğrudan reaksiyon hücresine girmekte veya kimyasal ışımaya ya da floresans ışığı üreterek kimyasal reaksiyon oluşturmaktadır. Işık dedektörü, ölçülecek bileşenin derişimi ile orantılı olarak elektriksel bir sinyal oluşturmaktadır.

Bu yolla, kirletici bileşen, on-line olarak analiz edilmekte ve veriler analizör içinde kaydedilmektedir. Metodun doğruluğu, trafik akışı, meteoroloji veya diğer faktörlerden kaynaklanan kirlilik episodlarının detaylı olarak analizine olanak sağlamaktadır. Elde edilen verilerin doğruluğu ve güvenilirliğinin sürekliliğini sağlamak için yüksek standartta bakım, kalibrasyon, işletim ve kalite kontrol işlemlerinin rutin olarak yapılması gerekmektedir. Tüm bu gereksinimler otomatik örnekleme metodlarını en pahalı örnekleme metodu durumuna getirmektedir. Bunların dışında, otomatik analizörlerin kullanımında örnekleme cihazlarına oranla daha çok teknik problemler yaşanmakta ve rutin işletme için deneyimli insanların çalışmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Otomatik metodlar; ozon, azot oksitler, kükürt dioksit, karbon monoksit ve PM10 ölçümlerinde kullanılmaktadır [30].

4.4. Pasif Örnekleme Cihazlarının Diğer İzleme Metodlarıyla

Karşılaştırılması

Pasif örnekleme cihazları basit, kolay taşınabilir ve ucuz olmalarının yanı sıra, elektrik gücüne ihtiyaç duymaksızın örnekleme imkanı sağlamaktadır. Bu özellikler, bölgesel ölçekli hava kalitesi ölçümlerinde pasif örnekleme cihazlarını diğer izleme metodlarına oranla daha çok kullanılabilir hale getirmektedir.

Pasif örnekleme cihazlarının örnekleme öncesi hazırlanmasında hijyenik ortamlarda çalışılması, saf absorban maddelerin kullanılması gibi hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, örnek toplama sıklığına bağlı olarak analiz

maliyetleri yüksek olabilmektedir. Buna rağmen, birçok durumda diğer monitorlama sistemlerinin satın alma, kurma ve işletme maliyetlerine oranla pasif örnekleyiciler daha ucuz görünmektedir. Özellikle NO, NO₂ ve SO₂ gibi bileşenlerin ölçümünde kullanılan diğer monitorlama metotları pahalıdır, işletim esnasında sıcaklık kontrolü ve elektrik gücüne ihtiyaç duyulmakta ve belirli aralıklarla bakım ve kalibrasyon gerektirmektedir. Ayrıca, pasif örnekleme esnasında atmosferdeki farklı kimyasalların absorban madde ile girişimleri söz konusu olabilmektedir. Bu durum, sürekli monitorlama metotlarına oranla daha düşük veya yüksek derişim değerleri elde edilmesine neden olmaktadır.

Çizelge 4.3’de pasif örnekleyicilerin ve diğer hava kalitesi izleme metotlarının avantaj ve dezavantajları belirtilmektedir.

Çizelge 4.3. Hava Kalitesi İzleme Metotlarının Avantaj ve Dezavantajları [31,34]

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar	Maliyet
Pasif Örnekleyiciler	<ul style="list-style-type: none"> • Çok düşük maliyetli • Elektrik bağlantısı ve çekiş pompasına ihtiyaç yoktur • Kolay uygulanabilir • Yoğun insan gücü gerektirmez • Temel araştırmalar, alan taraması veya indikatif izlemeler için faydalıdır • Eşanlı olarak birden fazla noktada örnekleme yapılabilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Bazı kirleticiler için ispatlanmamıştır • Genel olarak sadece aylık ve haftalık ortalama veri üretimini sağlar 	2–4 \$ / numune
Aktif Örnekleyiciler	<ul style="list-style-type: none"> • İşletilmesi kolay • Güvenilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Elektrik bağlantısı ve çekiş pompasına ihtiyaç vardır • Pasif örnekleyicilere göre daha karmaşık ve pahalıdır • Günlük ortalama veri üretimini sağlar 	2–4 bin \$ / birim
Otomatik Analizörler	<ul style="list-style-type: none"> • Performansı yüksektir • Saatlik veri üretimi sağlar • On-line bilgi temini söz konusudur 	<ul style="list-style-type: none"> • Karmaşıktır • Kullanımları tecrübe gerektirir • İşletme maliyeti yüksektir 	10–20 bin \$ / analizör
Uzaktan Algılama Cihazları	<ul style="list-style-type: none"> • Bir hat boyunca veri temini • Çok bileşenli ölçümlerin yapılmasına olanak sağlaması • Kaynakların yakın çevresi ve atmosferde dikey ölçümler için kullanışlı olması 	<ul style="list-style-type: none"> • Çok karmaşık ve pahalı • Desteklemek, işletmek, kalibre etmek ve geçerliliğini onaylamak zordur • Geleneksel analizörler ile her zaman karşılaştırılabilir sonuçlar vermez 	>200 bin \$ / algılayıcı
Biyoidikatörler	<ul style="list-style-type: none"> • Geniş alanlara uygulanabilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Standart yöntemler değildir 	-

5. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Açık ortamdaki hava kirletici bileşenlerin monitorlanmasında pasif örnekleyicinin kullanılmasına ait ilk yaklaşımlar, 1927 yılında Gordon ve Lowe tarafından ortaya atılmıştır. Hava kirleticilerin izlenmesine yönelik olarak kullanılan söz konusu bu yarı-kantitatif sistem, günümüzde kullanılan pasif örnekleyiciler için bir kılavuz özelliği göstermiştir. 1960'lı yılların sonunda Plantz ve çalışma grubu, Gordon ve Lowe tarafından ortaya atılan yaklaşımları kullanarak hidrazin, simetrik olmayan dimetilhidrazin ve monometilhidrazinin yarı kantitatif ölçümü için kullanılacak örnekleyicileri geliştirmişlerdir [39].

Gaz veya buhar difüzyonu prensibine dayalı ilk kantitatif örnekleyici ise 1973 yılında Palmes ve Gunnison tarafından geliştirilmiştir. Gaz difüzyonu prensibini temel alan tüp şeklindeki bu örnekleyici, ilk olarak işyeri ortamında SO₂ derişimini belirlemek üzere kullanılmıştır [40]. Palmes difüzyon tüpü, daha sonra başta NO₂ olmak üzere birçok kirletici bileşenin örneklenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır ve daha sonraki yıllarda aynı tekniğe dayalı birçok pasif örnekleyicinin geliştirilmesine yol açmıştır. Özellikle çalışma ortamında gerçekleştirilen kişisel monitorlama çalışmalarına alternatif bir yaklaşım olarak pasif örnekleyicilerin kullanılması Saunder (1981) tarafından ele alınmıştır [41]. Bu çalışmaları takiben yeni tip pasif örnekleyicilerin geliştirilmesi ve pek çok alandaki uygulamalarını ele alan çok sayıda çalışma ortaya çıkarılmıştır.

Pasif örnekleme yönteminin teorik olarak ele alındığı (Fick'in 1. yasası, sıcaklık, basınç ve rüzgar gibi çevresel faktörlerin etkisi, örnekleyici yanıt süresi, pasif örnekleyicilerin avantajları v.b.) ilk çalışma Fowler (1982) tarafından yapılmıştır. Daha sonra, bu çalışma pasif örnekleme yöntemi ile gerçekleştirilen pratik uygulamaları da içerecek şekilde Harper ve Purnell (1987) tarafından genişletilerek ele alınmıştır [41]. Daha sonraki tarihlerde, bu çalışmaları takiben pasif örnekleme yönteminin teorik olarak ele alındığı farklı review çalışmaları ortaya çıkarılmıştır.

Yaklaşık olarak 30 yıldır bilinen ve kullanılan pasif örnekleme yöntemi ile ilgili bilimsel araştırmalar halen sürmektedir. Daha önce de bahsedilen bir takım

avantajlarından dolayı pasif örnekleme, birçok örnekleme prosedürüne kıyasla kullanıcılar tarafından daha fazla tercih edilmektedir. Bu durum, günümüzde pasif örnekleme yönteminin kullanımının yaygın hale gelmesinde önemli bir yere sahiptir.

Granüler katı sorbent kullanan ve difüzyon kontrolüne büyük ölçüde önem verilen ilk ticari örnekleycinin Walden/Abcor Gasbadge® olduğu bilinmektedir [42]. 3 M Organic Vapor Monitor® ve Dupont Pro-Tek® v.b. daha sonraki örnekleyciler de iyi bir difüzyon kontrol prosesi sağlayacak ve rüzgar hızından etkilenmeyecek şekilde dizayn edilmiştir. Günümüzde ise IVL, Radiello, Ogawa, Gradko, Passam ve Analyst gibi ticari olarak satılan pasif örnekleyciler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu örnekleycilerin özellikleri ve birim fiyatları Çizelge 5.1’de özet olarak yer almaktadır.

Çizelge 5.1. Günümüzde Yaygın Olarak Kullanılan Pasif Örnekleyci Özellikleri ve Fiyatları

Pasif Örnekleyci		NO ₂		Ozon	
		Özellikleri	Birim Fiyatı (YTL)	Özellikleri	Birim Fiyatı (YTL)
IVL	Tipi	Badge	114,2	-	79,96
	Absorban madde	KI, NaI	(NO+NO ₂)		
	Geliştirildiği ülke	İsveç			
Radiello	Tipi	Radyal	45,14	Radyal	84,25
	Absorban madde	TEA		DPE	
	Geliştirildiği ülke	İtalya		İtalya	
Ogawa	Tipi	Badge	45,14	Badge	84,25
	Absorban madde	TEA		NaNO ₂	
	Geliştirildiği ülke	A.B.D		A.B.D	
Gradko	Tipi	Tüp	13,28	Tüp	23,6
	Absorban madde	TEA		NaNO ₂	
	Geliştirildiği ülke	İngiltere		İngiltere	
Passam	Tipi	Tüp	40,12	Tüp	56,17
	Absorban madde	TEA		DPE	
	Geliştirildiği ülke	İsviçre		İsviçre	
Analyst	Tipi	Badge	16,05	Badge	20,06
	Absorban madde	Na ₂ CO ₃		NaNO ₂	
	Geliştirildiği ülke	İtalya		İtalya	

Bu çalışma kapsamında ele alınan açık ortam havasındaki NO₂ ve ozonun pasif örneklenmesine yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur. Ayrıca, literatürde söz konusu bileşenlerin örneklenmesi için yeni geliştirilen pasif örnekleyiciler ve bu örnekleyicilerin güvenilirliğini kanıtlamaya yönelik validasyon çalışmaları ile ilgili laboratuvar ve gerçek ortam denemelerinin yer aldığı çalışmalar da bulunmaktadır (Bkz. Çizelge 5.4-5.5).

NO₂ için en yaygın kullanılan pasif örnekleyici, absorplayıcı olarak trietanolamin (TEA)in kullanıldığı Palmes tüpüdür. NO₂'nin örneklenmesinde tüp şeklinde pasif örnekleyicilerin kullanılmasında, örnekleme süresince tüp içerisinde O₃ ve NO arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu NO₂'nin oluşmasına bağlı olarak % 30 oranında daha yüksek NO₂ derişimlerinin elde edilmesi karşılaşılan önemli bir sorundur. Bu sorunun ortadan kaldırılmasına yönelik olarak, kısa difüzyon yolu uzunluğuna sahip badge-tip örnekleyiciler geliştirilmiştir. Ayrıca, absorban madde olarak TEA kullanıldığı durumda, özellikle güneş ışığının yoğun olduğu dönemlerde TEA'nın fotokimyasal olarak bozunmasından dolayı KI/NaOH, NaI/NaOH, Na₂CO₃/gliserin çözeltilerinin absorban madde olarak kullanıldığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. ChemixTM ise, badge-tip örnekleyicilerde kullanılmak üzere yeni geliştirilmiş bir tutma ortamıdır. Çizelge 5.2'de, NO₂ ölçümlerinde kullanılan farklı pasif örnekleyiciler, özellikleri (tip, boyut, örnekleme hızı, kullanılan absorban madde, giriş yapısı v.b.) ile birlikte tanıtılmıştır.

Troposferik ozonun pasif olarak örneklenmesine yönelik ilk çalışma, 1800'lü yılların ortasında İsviçreli kimyacı Schönbein tarafından gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmada tutma ortamı olarak potasyum iyodür (KI) kullanılmıştır. Daha sonra ise farklı absorban maddelerin kullanıldığı pasif örnekleyiciler geliştirilmiştir. Günümüzde, ozonun pasif örneklenmesine yönelik badge ve tüp şeklindeki pasif örnekleyicilerde yaygın olarak kullanılan absorban maddeler; nitrit, indigo bileşikleri ve 1,2-Di(4-piridil)Etilen (DPE)'dir. Çizelge 5.3'de, ozon ölçümlerinde kullanılan farklı pasif örnekleyiciler özellikleri ile birlikte belirtilmiştir.

Çizelge 5.2. NO₂ Ölçümünde Kullanılan Farklı Pasif Örnekleyiciler ve Özellikleri [43]

Örnekleyici Tipi	Boyutlar L(cm)*A(cm ²)	Giriş Yapısı	Absorban Madde	Teorik Örnekleme Hızı (m ³ saat ⁻¹)	Yorum
Palmes Difüzyon Tüpü	7,1 * 0,95	Açık	TEA	7,17 * 10 ⁻⁵	Dış ortam örnekleme için koruyucu önerilir.
Blatter Difüzyon Tüpü	0,7 * 0,64	Açık	Rapor edilmemiştir	5,04 * 10 ⁻³	Dış ortam örnekleme için koruyucu önerilir.
Ferm Plaka	1,0 * 3,14	Çelik ızgara ve teflon membran	KI/NaAsO ₂ NaI /NaOH	1,74 * 10 ⁻³	-
Willems Plaka	0,2 * 5,31	PTFE membran	NaI / NaOH	1,47 * 10 ⁻²	Membran önüne 0,8 cm giriş
CEH ALPHA	0,6 * 3,46	PTFE membran	Deneme aşamasında	3,20 * 10 ⁻³	Dış ortam örnekleme için koruyucu önerilir.
Ogawa Plaka	0,6 * 0,79	Açık	TEA	7,26 * 10 ⁻⁴	Dış ortam örnekleme için koruyucu önerilir.
Radiello Radial Simetri Örnekleyici	4,0 * 1,3	mikro gözenekli polietilen	TEA	0,2 ppb/dak.	Sıcaklık düzeltme faktörü gereklidir.
Krochmal Badge	1,0 * 4,91	Poli-propilen membran	TEA	2,72 * 10 ⁻³	-
Yanagisawa Badge	-	-	TEA	-	-
Analyst	2,54 * 3,27	Paslanmaz çelik elek	Na ₂ CO ₃	12,3	Tutma ortamı olarak aktif karbon kullanılmaktadır
Passam	-	-	TEA	-	-

Çizelge 5.3. Ozon Ölçümünde Kullanılan Farklı Pasif Örnekleyiciler ve Özellikleri [43]

Örnekleyici Tipi	Boyutlar L(cm)*A(cm ²)	Giriş Yapısı	Absorban Madde	Teorik Örnekleme Hızı (m ³ saat ⁻¹)	Yorum
Palmes Difüzyon Tüpü	7,1 * 0,95	Açık	NaNO ₂	7,17 * 10 ⁻⁵	Dış ortam örnekleme için koruyucu önerilir.
Ogawa Plaka	0,6 * 0,79	Açık	NaNO ₂	7,26 * 10 ⁻⁴	Dış ortam örnekleme için koruyucu önerilir.
Radiello Radial Simetri Örnekleyici	4,0 * 1,3	mikro gözenekli polietilen	DPE	0,2 ppb/dak.	Sıcaklık düzeltme faktörü gereklidir.
Yanagisawa Badge	-	-	Naylon-6 polimeri, KI	-	-
Analyst	2,54 * 3,27	Paslanmaz çelik elek	NaNO ₂	12,3	-
Passam	-	-	DPE	-	-

Çizelge 5.4’de NO₂ ve Çizelge 5.5’de ozonun pasif örneklenmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan absorban maddeler ve analiz yöntemleri referansları ile birlikte verilmektedir.

Çizelge 5.4. NO₂'nin Pasif Örneklenmesinde Kullanılan Absorban Maddeler ve Analiz Yöntemleri

Absorban Madde	Analiz Yöntemi	Referans
1 TEA-KOH ile impregne edilmiş Sep-Pak C ₁₈ kartuşu		b) Nishikawa ve ark. (1986) [34 nolu ref.], Nishikawa ve Taguchi (1987) [34 nolu ref.]
2. TEA	a) Kolorimetri b) İyon kromatografi c) Spektrofotometri	a) Palmes ve ark. (1976), Palmes (1981) [34 nolu ref.], Yanagisawa ve Nishimura (1982), Cadoff ve Hodgeson (1983), Hangartner ve ark. (1989), Atkins ve ark. (1986, 1990) [34 nolu ref.], Hewitt (1991) [34 nolu ref.], Krochmal ve Gorski (1991) [34 nolu ref.], Mulik ve ark. (1991) [34 nolu ref.], Campbell ve ark. (1994) [34 nolu ref.], Lee ve ark. (1995) [34 nolu ref.], Krochmal ve Kalina (1997), Van Reeuwijk ve ark. (1998), Glasius ve ark. (1999), Heal ve ark. (1999) b) Mulik ve ark. (1989), Sickles ve ark. (1990), De Santis ve ark. (1997), Krochmal ve Kalina (1997), Kasper-Giebl ve Puxbaum (1999), Gerboles ve ark. (2000) [34 nolu ref.], Plaisance ve ark. (2002, 2004), Warashina ve ark. (2001) c) Gair ve ark. (1991) [34 nolu ref.]
3. Na I+ NaOH KI + NaOH		a) Ayers ve ark. (1998) c) Ferm (1991) [34 nolu ref.], Ferm ve Sjödin (1992) [34 nolu ref.], Willems (1993) [34 nolu ref.], Ferm ve Svanberg (1998)
4. Na ₂ CO ₃		b) De Santis ve ark. (2001, 2002)

Çizelge 5.5. Ozonun Pasif Örneklenmesinde Kullanılan Absorban Maddeler ve Analiz Yöntemleri

Absorban Madde	Analiz Yöntemi	Referans
1. 1,2-di-(4-bridil) etilen (DPE)	a) Kolorimetri b) Kulometri c) Reflektans spektroskopi d) Spektrofotometri e) İyon kromatografi f) Florimetri	a) Hauser ve Bradley (1966) [34 nolu ref.], Campbell ve ark. (1992), Bernard ve ark. (1999) d) Hangartner ve ark. (1989), Monn ve Hangartner (1990) [34 nolu ref.]
2. 10,10'-dimetil-9,9'-biakridiliden (DBA)		a) Surgi ve Hodgeson (1985)
3. İndigo		d) Werner (1989) [34 nolu ref.], Cox ve Malcolm (1999), Buffoni (2002)
4. İndigo karmin (5,5'-disülfonat indigo tuzu)		a) Runeckles ve Bowen (1999) [34 nolu ref.], Hunova ve Belakova (2003) c) Grosjean ve Hisham (1992) [34 nolu ref.], Grosjean ve Williams (1992) [34 nolu ref.], Grosjean ve ark. (1995) [34 nolu ref.] d) Bytnerowicz ve ark. (1993), Scheeren ve Adema (1996)
5. Naylon-6 polimeri, KI		b) Kanno ve Yanagisawa (1992) [34 nolu ref.]
6. Sodyum nitrit (NaNO ₂), 3-metil-2-benzotiazolinon aseton azin (MBTH), p-asetamidofenol (p-ATP), indigo karmin		d,f) Zhou ve Smith (1997)
7. Sodyum nitrit		e) Koutrakis ve ark. (1990 [34 nolu ref.], 1993), Mulik ve ark. (1991) [34 nolu ref.], Liu ve ark. (1994, 1995) [34 nolu ref.], Brauer ve Brook (1995) [34 nolu ref.], Manning ve ark. (1996) [34 nolu ref.], Tang ve Lau (2000), De Santis ve ark. (2001, 2002, 2003, 2004), Krupa ve ark. (2001), Helaleh ve ark. (2002)

6. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan pasif örnekleyicilerin validasyon ve performans değerlendirme çalışmaları ile NO₂ ve ozon ölçüm çalışmaları, Çizelge 6.1’de verilen çalışma takvimi uyarınca gerçekleştirilmiştir.

Söz konusu çalışmalarda kullanılan pasif örnekleyicilerin hazırlanması, ekstraksiyon ve analiz prosedürleri aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

6.1. Pasif Örnekleyiciler

Bu tez çalışması kapsamında, üniversitemiz atölyelerinde yaptırılan modifiye edilmiş Analyst® tip pasif örnekleyiciler ile, hazır olarak satın alınan Palmes tip Gradko pasif örnekleyiciler kullanılmıştır. Aşağıda, bu örnekleyicilerin hazırlanış ve kullanım şekilleri hakkında kısa bilgi verilmiştir.

6.1.1. Cam pasif örnekleyiciler

Uzunluğu 3,98 cm ve iç çapı 1,20 cm olan beyaz ve kahverengi olmak üzere iki farklı renkte cam pasif örnekleyici (Bkz. Şekil 6.1.a) NO₂’nin örneklenmesi amacıyla kullanılmıştır. Tutma ortamının hazırlanması amacıyla, Whatman GF/A fiber glass filtre kağıtları, laboratuvar ortamında % 20 trietanolamin (TEA) sulu çözeltisi ile impregne edilmiştir. İmpregnasyon çözeltisinin hazırlanması için, 5 mL TEA (Merck) alınarak toplam hacmi ultra saf su (Milli-Q) ile 25 mL’ye tamamlanmıştır.

2004 yılı Ocak ayından Ekim ayı ortalarına kadar NO₂ örneklenmesinde kullanılan kahverengi cam pasif örnekleyiciler, farklı tipteki ozon pasif örnekleyici performanslarının test edilmesine yönelik çalışmalar kapsamında da kullanılmıştır. Bu örnekleyicilerde kullanılan tutma ortamı, aşağıda bahsedilen ve ozon örneklenmesinde kullanılan plastik pasif örnekleyici tutma ortamına benzer şekilde hazırlanmıştır.

6.1.2. Plastik (delrin) pasif örnekleyiciler

Cam örnekleyicilerin kırılğan özelliğinden dolayı, çalışmanın ikinci aşamasında 2,5 cm uzunluğunda ve 2 cm iç çapında badge tip plastik (delrin) pasif örnekleyiciler (Bkz. Şekil 6.1.b) geliştirilmiştir. Söz konusu pasif örnekleyiciler, Bertoni ve ark. (2000) tarafından ilk kez BTX'lerin (benzen, toluen, ksilen) belirlenmesine yönelik olarak geliştirilmiş ve ANALYST® ismiyle patent almış pasif örnekleyicinin modifiye edilmiş şeklidir. Bu çalışmada kullanılan pasif örnekleyicilerle, Analyst® tip pasif örnekleyici özellikleri Çizelge 6.2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



a) Cam pasif örnekleyici ve parçaları



b) Plastik pasif örnekleyici ve parçaları

Şekil 6.1. Cam ve Plastik Pasif Örnekleyiciler

Çizelge 6.2. Bu Çalışmada Kullanılan Pasif Örnekleyiciler ve Analyst® Tip Pasif Örnekleyicilerin Özellikleri

		Bu Çalışmada Kullanılan Pasif Örnekleyici	Analyst® Pasif Örnekleyici
Malzeme	Gövde	Plastik	NO ₂ : beyaz renkli cam Ozon: koyu renkli cam
	Bariyer	Plastik/paslanmaz çelik tel	Paslanmaz çelik/paslanmaz çelik tel
Boyutlar L(cm)*A(cm²)		2,50*3,14	2,54 * 3,27
Tutma Ortamı		NO ₂ : fiber glass filtre kağıdı Ozon: fiber glass filtre kağıdı	NO ₂ : aktif karbon filtre kağıdı Ozon: microfiber filtre kağıdı
Absorban Madde		NO ₂ : TEA çözeltisi Ozon: NaNO ₂ çözeltisi	NO ₂ : NaCO ₃ çözeltisi Ozon: NaNO ₂ çözeltisi
Analiz Metodu		NO ₂ : kolorimetrik (Griess-Saltzman) Ozon: iyon kromatografik	NO ₂ : iyon kromatografik Ozon: iyon kromatografik

Ozon örnekleyiciler için; tutma ortamı olarak Whatman GF/A ve Schleicher&Schuell GF 53 fiber glass filtre kağıtları, laboratuvar ortamında ağırlıkça %1 NaNO₂, %2 Na₂CO₃ ve % 2 gliserol sulu çözeltisi ile impregne edilmiştir. Bu çözeltiyi hazırlamak için, 1 g NaNO₂ (Merck), 2 g Na₂CO₃ (Merck) ve 2 g gliserol (lab kim) tartılmakta ve toplam hacim ultra saf su (Milli-Q) ile 100 mL'ye tamamlanmaktadır.

NO₂ örnekleyiciler için; Whatman GF/A ve Schleicher&Schuell GF 53 fiber glass filtre kağıtları cam örnekleyicilerdekine benzer şekilde TEA çözeltisi ile impregne edilmiştir.

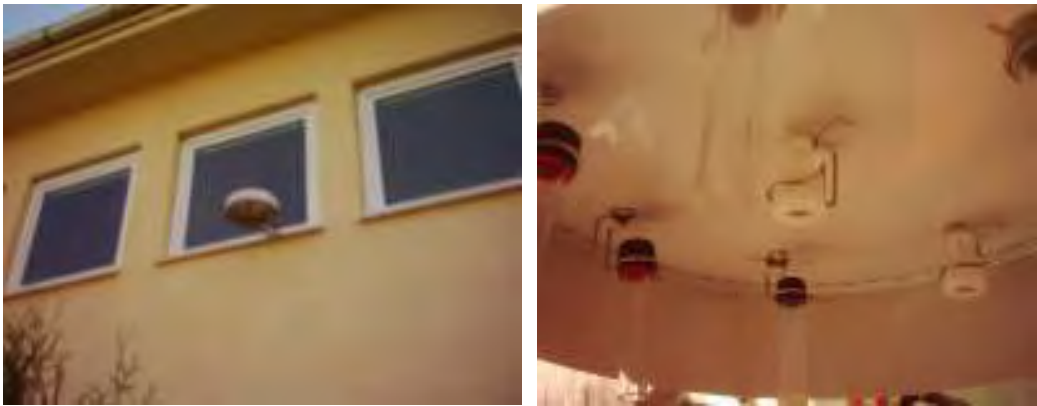
Cam ve plastik örnekleyicilerin hazırlanması aşamasında, impregnasyon sonrası filtre kağıtları, özel olarak dizayn edilmiş ve kızıl ötesi ışık yayma özelliğine sahip hızlı kurutma sisteminde kurutulduktan sonra pasif örnekleyicilerin tabanına yerleştirilmiştir. 0,5 cm kalınlığındaki halkalar pasif örnekleyici tabanına yerleştirilerek filtre kağıtlarının sabit kalması sağlanmıştır.

İlk örnekleme dönemlerinde, her bir örnekleme noktasına haftalık periyotlarla iki test örnekleyici yerleştirilirken, örnekleyici sayısının artırılmasıyla üç test örnekleyici kullanılarak örnekleme işlemine devam edilmiştir. Test örnekleyiciler ile birlikte her örnekleme noktasında bir adet kör (blank)

örnekleyici de kullanılmıştır. Kör (blank) örnekleyicilerin kullanımına yönelik açıklamalar Bölüm 6.3’de yer almaktadır.

Örnekleme periyodundan bir gün önce, örnekleyiciler laboratuarda hazırlanarak örnekleme noktalarına dağıtılmış ve bir sonraki gün başlatılacak örnekleme saatine kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir. Örnekleyicilerin hazırlanması aşamasında, uygun çözelti ile impregne edilip kurutulmuş filtre kağıtları örnekleyici içerisine yerleştirildikten sonra ağızları sıkı bir şekilde kapakları ile kapatılmıştır. Böylece, örnekleyicilerin örnekleme noktalarına ve örnekleme sonrası laboratuara taşınması ağızları kapalı olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, her örnekleyici üzerine etiket yapıştırılarak, her bir örnekleyiciye ait örnekleme periyodu numarası, örnek numarası ve örnekleme noktası gibi bilgiler kaydedilmiştir.

Örnekleme süresi boyunca rüzgar hızı etkisi göz önüne alınarak örnekleyicilerin girişine paslanmaz çelik telden yapılmış bariyer yerleştirilmiştir. Aynı zamanda yağmur, rüzgar, güneş v.b. meteorolojik koşulların pasif örnekleyici performansı üzerindeki etkilerini minimuma indirmek amacıyla, örnekleme süresi boyunca örnekleyiciler koruyucu malzemeler içerisinde açık girişleri aşağıya doğru olacak şekilde dikey konumda tüm örnekleme noktalarına yerleştirilmiştir. Şekil 6.2’de örnekleyicilerin örnekleme esnasındaki konumları gösterilmektedir.

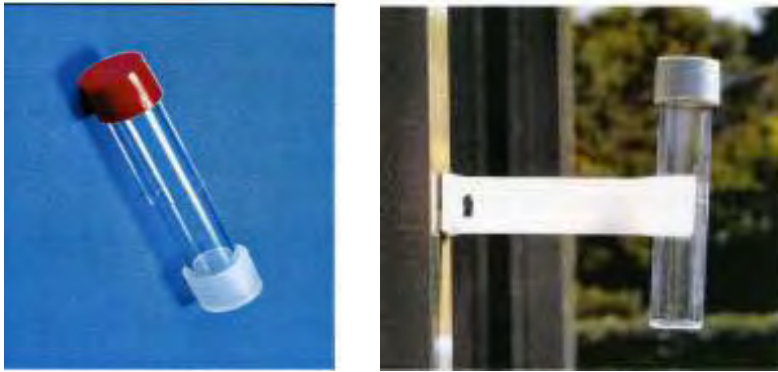


Şekil 6.2. Örnekleme Süresince Pasif Örnekleyicilerin Konumları

6.1.3. Gradko pasif örnekleyiciler

NO₂ ve ozonun pasif örneklenmesi amacıyla geliştirilen cam ve plastik pasif örnekleyici performanslarının test edilmesi amacıyla, satın alınan Gradko pasif örnekleyiciler kullanılmıştır. 7,1 cm uzunluğunda ve 1,1 cm iç çapına sahip pasif örnekleyicilerin tutma ortamı, impregnasyon çözeltisi ile impregne edilmiş iki adet paslanmaz çelik elek teli içermektedir. Örnekleyici, iki ucu kapakla kapatılabilen tüp şeklindedir. Kapaklardan birinin içerisine tutma ortamı yerleştirilmiştir ve impregnasyon işleminden sonra tüp bu kapağın üstüne getirilerek iyice kapatılmıştır. Örnekleyicilerin taşınımı boyunca açık uç diğer kapakla kapatılmıştır.

NO₂ ve NO_x örneklenmesi amacıyla kullanılan Gradko pasif örnekleyicilerde, herhangi bir koruyucu bariyer kullanılmadan örnekleyicinin ağzı açık olacak şekilde örnekleme yapılmıştır (Bkz Şekil 6.3). Her iki örnekleyicide de impregnasyon çözeltisi olarak % 10 TEA çözeltisi kullanılmakla birlikte, NO_x pasif örnekleyicilerinde NO'nun NO₂'ye oksitlenmesini sağlamak amacıyla krom trioksit (CrO₃) çözeltisiyle impregne edilmiş granüllerden oluşan oksitleme ortamı bulunmaktadır. Tutma ortamı ise, örnekleyici tabanında bulunan oksitleme ortamının üzerine yerleştirilmiştir.



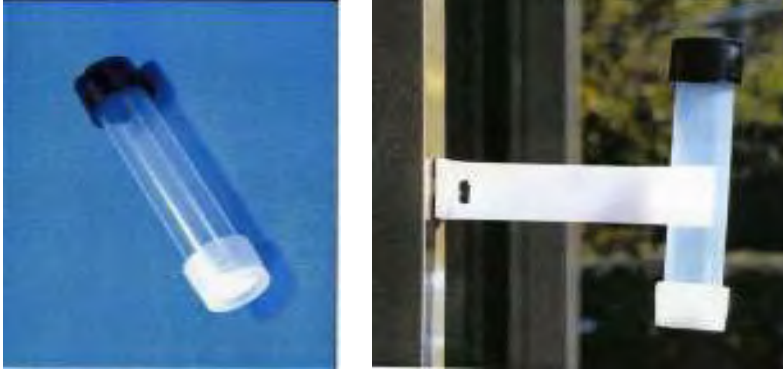
a) Taşınım esnasında

b) Örnekleme Esnasında

Şekil 6.3. Gradko NO₂ Pasif Örnekleyicileri

İmpregnasyon çözeltisi olarak NaNO₂ çözeltisinin kullanıldığı Gradko ozon pasif örnekleyicilerinde ise, NO₂ ve NO_x pasif örnekleyicilerden farklı olarak

örnekleyici girişine partikül madde kontaminasyonunu önlemek amacıyla membran filtre yerleştirilmiştir (Bkz Şekil 6.4).



Şekil 6.4. Gradko Ozon Pasif Örnekleyicileri

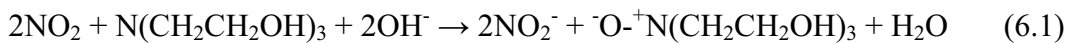
Hazır olarak satın alınan Gradko pasif örnekleyici parçaları (tüp, elek teli v.b.), ilk kullanımdan sonra yıkanıp temizlenerek cam ve plastik örnekleyicilerin performans değerlendirme çalışmaları kapsamında NO₂ ve ozon örnekleme amacıyla yeniden kullanılmıştır. Söz konusu örnekleme için kullanılan cam ve plastik pasif örnekleyicilerdekine benzer şekilde hazırlanmıştır.

6.2. Örneklerin Ekstraksiyon ve Analizi

Bir haftalık örnekleme periyodu sonrasında, örnekleme noktalarından toplanan örnekleyiciler laboratuara ağızları kapalı bir şekilde getirilerek ekstraksiyon işlemlerini takiben ikincil laboratuvar analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.2.1. NO₂ pasif örnekleyicileri

NO₂ pasif örnekleyicilerinde, atmosferik NO₂, tutma çözeltisi olan TEA ile 6.1 nolu reaksiyon uyarınca nitrit (NO₂⁻) iyonlarına dönüşmektedir. Trietanolamin N-oksit, reaksiyon sonucu oluşan diğer bir üründür.



Spektrofotometrik olarak okunan absorbans değerlerinin kalibrasyon eğrisi sınırları içerisinde kalmasını sağlamak üzere, filtre kağıtları 0–40 µg/m³ aralığındaki atmosferik NO₂ derişimleri için 5 mL ve 40 µg/m³'den daha büyük olan NO₂ derişimleri için ise 8 mL Griess-Saltzman absorplayıcı çözeltisi içerisinde 40 dakika süreyle ekstrakte edilmiştir. Kırmızı-mor renk oluşumu tamamlandıktan sonra, ekstraksiyon çözeltisinin absorbansı Shimadzu 2450 UV Spektrofotometre cihazında 550 nm dalga boyunda ölçülmüştür (absorbans okumalarında referans olarak, ekstraksiyonda da kullanılan Saltzman çözeltisi kullanılmıştır) ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak, okunan absorbans değerinden bir haftalık örnekleme süresi boyunca absorpsiyon ortamında tutulan NO₂⁻ derişimine geçilmiştir. Elde edilen NO₂⁻ derişimi (µg/mL) ekstraksiyon hacmi ile çarpılarak NO₂⁻ miktarı (µg) belirlenmiştir.

6.1 nolu reaksiyonda da görüldüğü üzere NO₂'nin NO₂⁻'ye dönüşüm oranı 1:1 olduğundan, herhangi bir dönüşüm faktörü kullanılmaksızın Bölüm 4.1.1'de verilen 4.2 nolu eşitlik yardımıyla atmosferik NO₂ derişimi hesaplanmıştır. Söz konusu eşitlikte yer alan difüzyon katsayısı, sıcaklıkla değişen bir parametre olduğundan, sıcaklığa bağlı değişimi 6.2 nolu eşitlik ile ifade edilmektedir. NO₂ için D_{298} değeri 0,154 cm²/sn olarak alınmıştır.

$$T = 298 * (T)^{1,75} * (298,15)^{-1,75} \quad (6.2)$$

Saltzman yönteminde kullanılan gerekli ayıraç ve çözeltilerin ve kalibrasyon eğrisinin hazırlanması hakkında kısa açıklamalar aşağıda verilmiştir:

Çözeltilerin hazırlanması Tüm çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasal maddeler ultra saf su (Milli-Q) kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, kahverengi şişelerde, ağzları iyice kapalı olarak buzdolabında tutulduğu takdirde üç aya yakın bir süre kararlı şekilde kalabilmektedir.

1. % 0,1'lik N-(1-Naphtyl) ethylenediamine dihydrochloride çözeltisi (stok çözelti, NE A): Adı geçen ayıracın 0,1 gramı 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

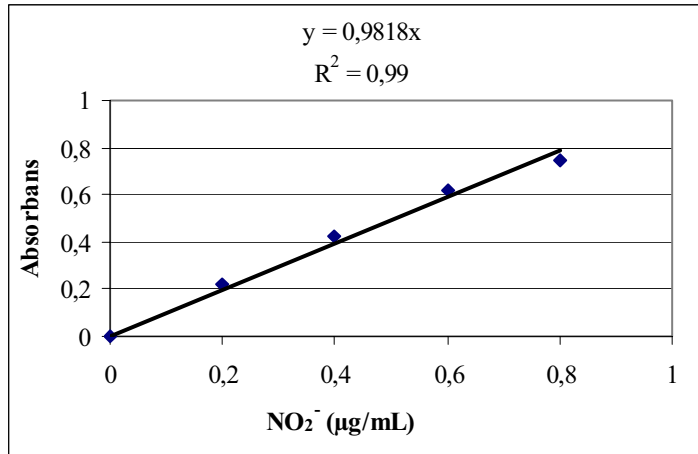
2. Absorplayıcı ayıraç çözeltisi: 5 gram sülfanilik asit, 140 mL buzlu (glacial) asetik asit içeren bir miktar suda (gerekirse hafif ısıtılarak) çözülür. Bu çözeltiliye 20 mL % 0,1'lik N-(1-naphtyl) ethylenediamine dihydrochloride stok çözeltisi ve 10 mL aseton

eklendikten sonra çözelti, ultra saf su ile 1 litreye tamamlanır. Bu çözelti kahverengi şişe ile buzdolabında saklandığı sürece birkaç ay kullanılabilir. Ancak, çözeltinin kullanılmadan önce oda sıcaklığında olmasına dikkat edilmelidir.

3. Standart sodyum nitrit (NaNO_2) stok çözeltisi (2,16 g/litre): 2,16 gr NaNO_2 , ultra saf suda çözülür ve hacmi 1 litreye tamamlanır. Bu amaç için katı granül NaNO_2 'in (Merck) kullanılması tavsiye edilir.

4. Standart NaNO_2 kalibrasyon çözeltisi (0,0216 g/L): Bu çözelti, her defasında, taze olarak derişik NaNO_2 stok çözeltisinden 10 mL alınır, ultra saf su ile 1 litreye seyreltilmek suretiyle hazırlanır.

Kalibrasyon çözeltileri ve kalibrasyon yöntemi Taze seyreltik NaNO_2 çözeltisi, 25 mL'lik bir seri balon jöjeye 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 mL hacimlerde koyulur ve her birinin hacmi absorplayıcı ayıraç çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanır, iyice karıştırılıp renk oluşumu için 15 dakika beklenir. Her bir çözeltinin absorbansı, absorplayıcı çözelti referans alınarak 550 nm dalga boyunda spektrofotometre cihazında (Shimadzu 2450 UV) okunur. Nitrit derişimine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi hazırlanır (Bkz. Şekil 6.5).



Şekil 6.5. NO_2 Kalibrasyon Eğrisi

NO_2 ve NO_x Gradko pasif örnekleyicilerin ekstraksiyon ve analiz metodu, Griess-Saltzman analiz metoduna benzemektedir. Ancak, ekstraksiyon çözeltisinde buzlu asetik asit yerine ortofosforik asit kullanılmaktadır [81].

eneme çalışmaları kapsamında, NO_2 ve NO_x analizleri aynı anda iki yöntem

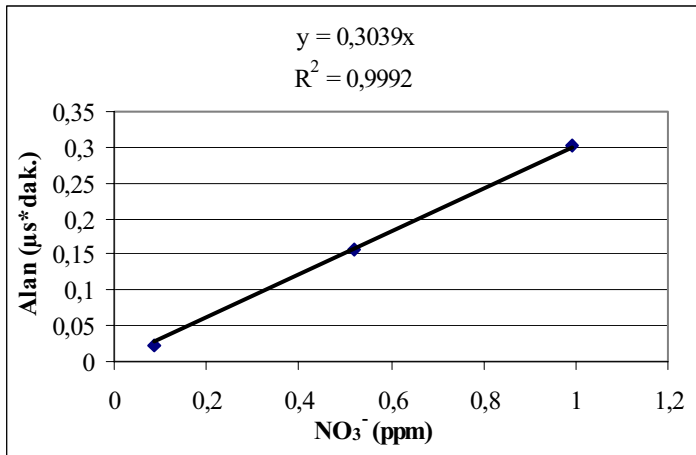
kullanılarak gerçekleştirilmiş ve birbirine yakın değerler elde edilmesinden dolayı, analizlere diğer örnekleyicilerde kullanılan Griess-Saltzman analiz metoduyla devam edilmiştir.

6.2.2. Ozon pasif örnekleyicileri

Ozon pasif örnekleyicilerinde, tutma çözeltisindeki NO_2^- iyonları örnekleme süresi boyunca ozon tarafından oksitlenerek 6.3 nolu reaksiyon uyarınca nitrat (NO_3^-) iyonlarına dönüşmektedir.



Filtre kağıtları bir haftalık örnekleme periyodu sonrasında 5 mL ultra saf su (Milli-Q) ile 20 dakika ekstrakte edilmiştir. Örnekleme süresi boyunca filtre kağıdında toplanan NO_3^- derişiminin analizi IONEX-2500 İyon Kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak, 0,1, 0,50, 1,0 ppm ($\mu\text{g}/\text{mL}$) NO_3^- içeren standartlar ile hazırlanan kalibrasyon eğrileri (Bkz. Şekil 6.6) kullanılarak, iyon kromatografi cihazında çizilen kromatogramdan (Bkz. Şekil 6.7) NO_3^- derişimi belirlenmiştir.



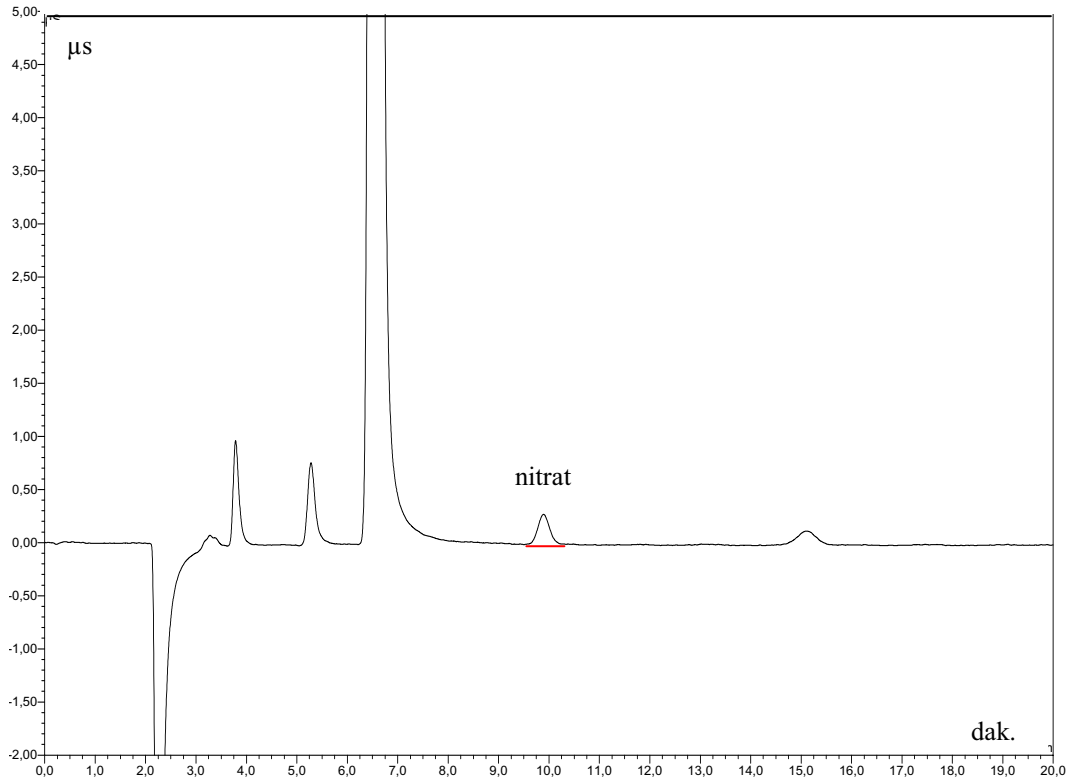
Şekil 6.6. Ozon Kalibrasyon Eğrisi

Çalışmada kullanılan iyon kromatografi cihazı; GP 50 4'lü gradyent pompa, LC 25 kolon firmı ve E 50 elektrokimyasal detektör olmak üzere üç ana

parçadan oluşmaktadır. İyon kromatografi cihazının diğer teknik özellikleri ise Çizelge 6.3’de belirtilmiştir.

Çizelge 6.3. Çalışmada Kullanılan İyon Kromatografi Cihazının Teknik Özellikleri

	Özellik
Kolon	AS9-HC (250 x 4 mm)
Ön kolon	AG9-HC (50 x 4 mm)
Suppressor	ULTRA II, “Water Cycle” (su ile suprasyon) modunda çalışan suppressor
Suppressor akımı	60 mA
Eluent	10 mM Na ₂ CO ₃
Akış hızı	1,2 mL/dak.
Fırın sıcaklığı	30 °C



Şekil 6.7. İyon Kromatografi Cihazında Ozon Örnekleyicilerinin Analizi Sırasında Elde Edilen Tipik Bir Kromatogram Örneği

İyon kromatografi cihazı ile belirlenen NO₃⁻ derişimi (µg/mL), ekstraksiyon hacmi (5 mL) ile çarpılarak örnekleme süresi boyunca tutulan NO₃⁻

miktarı (μg) belirlenmiştir. Daha sonra, Bölüm 4.1.1’de verilen 4.2 nolu eşitlik kullanılarak atmosferik ozon derişimi hesaplanmıştır. Ancak, NO_3^- ve ozonun moleköl ağırlıklarının farklı olmasından dolayı, belirlenen NO_3^- derişiminden ozon derişimine geçmek amacıyla eşitlik, bileşenlerin moleköl ağırlıklarının oranı ile ($48/62 \approx 0,77$) çarpılmıştır. Ozon için $_{298}$ değeri ise $0,155 \text{ cm}^2/\text{sn}$ olarak alınmıştır.

Gradko ozon pasif örnekleycilerinin analizi de yukarıda bahsedilen, cam ve plastik ozon pasif örnekleycilerin analizinde kullanılan analiz metoduyla gerçekleştirilmiştir.

Tüm örnekleyciler için, örnekleme sonrası analizlerin hemen gerçekleştirilememesi durumunda, örnekleycilerin soğuk ve karanlık bir ortamda saklanması gerektiğinden dolayı, analiz gerçekleştirilinceye kadar örnekleyciler buzdolabında muhafaza edilmiştir. Analiz sonrası ise, örnekleyciler saf su ile yıkayıp temizlenerek bir sonraki örnekleme periyodunda yeniden kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

Her örnekleme periyodunda, örneklemenin başlangıç ve bitiş tarihi, örnekleme periyodu süresince atmosferik sıcaklık değeri ve karşılaşılan farklı koşullar v.b veriler kaydedilmiştir.

6.3. Pasif Örnekleycilerin Validasyon ve Performans Değerlendirme

Çalışmaları

Çalışma kapsamında, kullanılan cam ve plastik pasif örnekleycilerin dış ortam (field) validasyon ve performans değerlendirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve bu amaca yönelik olarak bazı istatistiksel metotlar (varyans katsayısı (CV) hesabı, eşleşmiş-t (paired-t) testi, v.b.) kullanılmıştır.

Tekrarlanabilirlik (precision) Validasyon çalışması kapsamında ele alınan parametrelerden biri, örnekleycilerin tekrarlanabilirliğidir. Tekrarlanabilirlik, aynı örnekleme noktasına yerleştirilen birden fazla örnekleyci sonuçları arasındaki sapmanın, dolayısıyla örnekleyci sonuçlarının birbiri ile olan tutarlılığının bir göstergesidir. Çalışmada kullanılan cam ve plastik örnekleycilerin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, bir haftalık

örnekleme sürelerinde her bir örnekleme noktasına ilk aşamada iki örnekleyci, daha sonra örnekleyci sayısının artırılmasıyla üç örnekleyci yerleştirilmiştir. Aynı örnekleme noktasına yerleştirilen örnekleycilerin analizleri sonucu hesaplanan NO₂ ve ozon derişim değerleri kullanılarak, tekrarlanabilirlik değeri 6.4 nolu eşitlik ile verilen varyans katsayısı (CV, bağıl standart sapma (RS)) şeklinde hesaplanmıştır.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (6.4)$$

Eşitlikte; s, aynı noktaya ait örnekleme sonuçlarının standart sapmasıdır ve 6.5 nolu eşitlikle belirtilen varyans değerinin karekökü (\sqrt{v}) olarak ifade edilmektedir.

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (6.5)$$

Eşitlikte; n, örnekleme noktasındaki örnekleyci sayısı, x, her bir örnekleyciye ait kirletici bileşen derişimi ve \bar{x} , örnekleyci sonuçlarının aritmetik ortalamasıdır ve 6.6 nolu eşitlik ile bulunmaktadır.

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (6.6)$$

Doğruluk (accuracy) Validasyon çalışmasında ele alınan diğeri bir parametre doğruluk değeridir. Doğruluk, örnekleme sonucu örnekleyciler ile elde edilen derişim değerlerinin, bilinen, doğruluğı kanıtlanmış ve örnekleyciler ile aynı noktada uygulanan bir referans metot değerine yakınlığının göstergesidir. Çalışma kapsamında kullanılan cam ve plastik örnekleycilerin doğruluk değeri 6.7 nolu eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\text{doğruluk, \%} = \frac{x_{ref.} - x}{x_{ref.}} * 100 \quad (6.7)$$

Eşitlikte; $x_{ref.}$, referans metot kirletici bileşen derişimini ve x , pasif örnekleyci ile elde edilen kirletici bileşen derişimini ifade etmektedir.

NO₂ ölçümünde kullanılan cam pasif örnekleycilerin doğruluk değerinin belirlenmesi amacıyla, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda iki aylık örnekleme süresi boyunca (Mart-Haziran 2004) pasif örnekleycilerin yanı sıra, referans bir metot olan ASTM, 1607-76 Griess-Saltzman aktif örnekleme metodu [82] ile de eş anl olarak NO₂ ölçümü gerçekleştirilmiştir. Impinger sisteminin kullanıldığı aktif örnekleme düzeneği Şekil 6.8'de gösterilmektedir.



Şekil 6.8. Griess-Saltzman Aktif Örnekleme üzeneği

Kasım 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda, ozon örneklenmesinde kullanılan plastik pasif örnekleycilerin doğruluğunun belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, O₃ 42M UV Photometric Environnement S.A. ozon analizörü sonuçları, referans metot değerleri olarak kullanılmıştır.

Örnekleme hızı Pasif örnekleycilerin teorik ve deneysel örnekleme hızlarının karşılaştırılması, örnekleycilerin validasyonuna yönelik diğer bir çalışmadır. Pasif örnekleycilerin deneysel örnekleme hızı, kirletici bileşen toplama hızının ($\mu\text{g/s}$) referans metot ile elde edilen derişim değerine ($\mu\text{g/m}^3$)

oranı kullanılarak bulunmaktadır. Teorik örnekleme hızı ise pasif örnekleyci boyutları ve kirletici bileşenin difüzyon katsayısına bağlı olarak hesaplanan bir parametredir ($Q \cdot A/L$). NO₂ ölçümünde kullanılan cam pasif örnekleycilerin deneysel örnekleme hızı Griess-Saltzman aktif örnekleme referans metodu, ozon ölçümünde kullanılan plastik pasif örnekleycilerin deneysel örnekleme hızı ise O₃ 42M UV Photometric Environment S.A. ozon analizörü sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Söz konusu pasif örnekleycilerin teorik örnekleme hızları da hesaplanarak, iki örnekleme hızı arasındaki fark % olarak belirlenmiştir.

Örnekleycinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının (self-consistency) test edilmesi Pasif örnekleyciler ile uzun örnekleme periyodunda gerçekleştirilen örnekleme sonuçlarının, kısa periyotlu örnekleme serilerine ait ortalama değerler ile uyumlu sonuç verip vermediğini, diğer bir deyişle pasif örnekleycinin maruz kalabileceği maksimum örnekleme süresini test etmek üzere NO₂ ve ozon ölçümünde kullanılan plastik pasif örnekleyciler ile “self-consistency” çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu’nda üç ay süreyle (10 Eylül–9 Ekim, 9 Ekim–8 Kasım ve 8 Kasım–7 Aralık 2004) gerçekleştirilen çalışmalarda, her bir aylık periyot içerisinde aynı kirletici bileşene yönelik bir, iki ve dört haftalık örnekleyciler 3 test örnekleyci + 1 kör örnekleyci şeklinde yerleştirilmiştir. Örnekleme sonrasında dört adet bir haftalık ve iki adet iki haftalık örnekleme sonuçlarına ait ortalama değerlerin, dört haftalık örnekleme sonucuyla karşılaştırılması yapılmıştır.

Kör (blank) değeri Örnekleycilerin hazırlanması aşamasında, filtre kağıtlarının impregnasyonu ve kurutma işlemleri esnasında, havayla gerçekleşebilecek olası teması bağı olarak maruziyet öncesi tutma ortamında oluşabilecek derişim etkisini görmek amacıyla, hazırlanan örnekleycilerden bir veya iki tanesinin hemen analizi yapılarak laboratuvar kör (blank) değeri belirlenmiştir. Örnekleycilerin taşınımı ve örnekleme esnasında örnekleyci ağız dışındaki noktalardan gerçekleşen hava sızmasına bağı olarak oluşabilecek derişim etkisini ortadan kaldırmak amacıyla ise, örnekleme süresi boyunca aynı örnekleme noktasında test örnekleycileri ile birlikte ağız kapalı olarak örnekleme maruz bırakılan kör (arazi blank) örnekleyciler kullanılmıştır. Her

iki durumda da, test örnekleyicilerin analizi sonrası elde edilen derişim değerlerinden kör örnekleyici değerleri çıkarılarak elde edilen sonuçlar, ölçüm sonuçları olarak dikkate alınmıştır.

Metot dedeksiyon limiti Metot dedeksiyon limitini belirlemek üzere, arazi kör değerlerinin standart sapması hesaplanarak üç katı alınmaktadır. Bu alışma kapsamında gerçekleştirilen örnekleme süresi bir hafta olduğundan dolayı, bir haftalık kör değerlerin standart sapması hesaplanmıştır. aha sonra, standart sapma değerinin üç katı alınarak bir haftalık süre içerisindeki metot dedeksiyon limiti belirlenmiştir.

Pasif örnekleyici performans testleri

- NO₂ gazının pasif örnekleme amacıyla tutma çözeltisi olarak kullanılan TEA ile NO₂'nin reaksiyonu sonucu oluşan NO₂-TEA kompleksi güneş ışığı varlığında fotolitik olarak bozunabilmektedir. Bu etkinin gerçekleşmesi, ışık geçirgenliğinin yüksek olmasından dolayı özellikle beyaz renkli cam pasif örnekleyicilerde koyu renkli örnekleyicilere oranla daha muhtemeldir. Söz konusu etkinin iki farklı renkteki örnekleyici sonuçları arasında anlamlı derecede fark yaratıp yaratmadığını gözlemlemek üzere, 2004 yılı bahar ve yaz ayını içine alan örnekleme dönemine ait iki farklı renkteki örnekleyiciler kullanılarak belirlenen NO₂ derişim değerleri dikkate alınarak eşleşmiş-t (paired-t) testi uygulanmıştır.
- Farklı tip pasif örnekleyici sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla, NO₂ ölçümünde kullanılan cam pasif örnekleyicilerle birlikte, satın alınan Gradko pasif örnekleyiciler de yerleştirilmiştir. İki farklı pasif örnekleyiciye ait analiz sonuçları arasında fark olup olmadığı eşleşmiş-t (paired-t) testi uygulanarak test edilmiştir.
- Gradko pasif örnekleyiciler ile NO_x ve ozon ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Atatürk Bulvarı, M. Kemal Atatürk Caddesi ve Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'na ait iki örnekleyiciden biri İngiltere'de bulunan Gradko International Ltd. laboratuvarında, diğer örnekleyici ise Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği laboratuvarında analiz edilmiştir. NO_x analizi için, Gradko pasif

örnekleyicilere yönelik belirlenmiş analiz yöntemi uygulanırken, Gradko ozon örnekleyicilerin analizinde, diğer pasif örnekleyiciler için uygulanan analiz yöntemi kullanılmıştır. Böylelikle eşleşmiş-t (paired-t) testi uygulanarak, aynı noktaya ait örneklerin iki farklı laboratuarda elde edilmiş analiz sonuçları arasında fark olup olmadığı belirlenmiştir.

- Bazı örnekleme dönemlerinde Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'na, aynı örnekleme periyodunda NO₂ ve ozon için cam, plastik ve Gradko pasif örnekleyiciler birlikte yerleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar örnekleyicilerin performans değerlendirmeleri sırasında kullanılmıştır.

6.4. NO₂ ve Ozon Ölçüm Çalışmaları

6.4.1. Örnekleme alanı

6.4.1.1. Örnekleme alanı hakkında genel bilgiler

Örnekleme alanı, Eskişehir Büyükşehir Belediyesi sınırları içinde kalan, kuzeyde Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu, güneyde Üniversite Evleri, doğuda Çifteler Caddesi ve batıda Tepebaşı semti ile çevrelenmiş bir bölge olup, örnekleme alanını kapsayan Eskişehir iline ait coğrafi konumu, topografyası, iklimi, nüfus durumu ile ilgili genel özellikler Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Eskişehir İli Genel Özellikleri [83,84]

	Özellik
Coğrafi konum	<ul style="list-style-type: none">• İç Anadolu Bölgesinin kuzeybatısında 29–32 derece doğu boylamları, 39–40 derece kuzey enlemleri arasında yer alır.• Kuzeyde Karadeniz, kuzeybatıda Marmara, batı ve güneybatıda Ege Bölgesi ile komşudur
Topografya	<ul style="list-style-type: none">• Ovalar, ovaların çevrelerini kuşatan dağlar ve platolardan oluşan normal bir topografya görülür.• Ovaların, il toplam alanı içindeki payı % 26 dolayındadır.• İldeki önemli ovalar Sakarya ve Porsuk ovalarıdır.

Çizelge 6.4. (Devam) Eskişehir İli Genel Özellikleri

İklim	<ul style="list-style-type: none">• Sert bir kara iklimi hakimdir.• Yıllık sıcaklık ortalaması 10,9 °C'dir. Yılın en soğuk ayı, ortalama -2 °C ile Ocak ayıdır. Temmuz ayının ikinci yarısı ile Ağustos ayının ilk yarısında en yüksek sıcaklıklar görülür (30–40 °C). Gece-gündüz sıcaklıklarında 12–29 °C arasında büyük sıcaklık farkları söz konusudur.• Yağışlar, kışın kar ve yağmur şeklinde görülür. Yıllık ortalama yağış miktarı 378,9 kg/m³'dür.• Rüzgarlar, kışın doğudan batıya eser. Baharın ilk aylarında kuzeybatı, baharın sonunda ise güneybatı, batı ve kuzeybatı rüzgarları görülür. Eylül sonundan itibaren doğu, kuzeydoğu ve güneydoğu rüzgarları ortaya çıkar.
Nüfus	<ul style="list-style-type: none">• 2000 yılı genel nüfus sayımı sonuçlarına göre 706.009 olan il nüfusunun 557.028'i il ve ilçe merkezlerinde, 148.981'i köylerde yerleşmiştir. 2003 yılı itibariyle ise merkez ilçe nüfusu 519.602'dir.• Şehir nüfus oranı % 79, köy nüfus oranı ise % 21'dir.• İlin yıllık nüfus artış hızı binde 9,61 olmakla birlikte, şehir nüfus artış hızı binde 15,41 ve köy nüfus artış hızı binde -9,52'dir.

6.4.1.2. Eskişehir ili NO₂ ve ozon kirliliği açısından mevcut durumun değerlendirilmesi

Eskişehir'de, yaygın hava kirletici bileşenler arasında yer alan SO₂ ve partikül madde (PM) ölçümü ulusal ölçüm ağı kapsamında 1986 yılından beri gerçekleştirilmektedir. Ancak, özellikle fotokimyasal kirlenmenin göstergesi olan NO₂ ve ozon gibi hava kalitesini belirleyen ve Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde sınır değerleri belirtilen bileşenlerin, bilimsel çalışmalar dışında sürekli ölçümü söz konusu değildir. 1990–1995 yılları arasında Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü hava kirliliği araştırma grubu tarafından Yunussemre Kampusu'nda NO₂ ölçümleri yapılmış olup, bu döneme ait veriler Çizelge 6.5'de yer almaktadır.

Ayrıca, 2003 ve 2004 yılı bahar döneminde Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümü lisans öğrencileri tarafından gerçekleştirilen bitirme tezleri kapsamında, bu çalışma kapsamındaki örnekleme noktalarından biri olan İki Eylül Kampusu'nda NO₂, NO_x ve ozon ölçümleri yapılmıştır [86,87,88,89]. NO₂ ve ozon için elde edilen ölçüm sonuçları Çizelge 6.6'da yer almaktadır.

Çizelge 6.5. Eskişehir’de 1990–1995 Yılları Arasında Ölçülen Aylık Ortalama NO₂ erişim eğerleri, µg/m³ [85]

Aylar	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Ocak	21	9	2	7	7	10
Şubat	23	9	6	5	5	10
Mart	10	8	9	7	5	6
Nisan	7	6	11	6	6	6
Mayıs	8	-	5	4	7	-
Haziran	7	-	9	3	5	-
Temmuz	4	-	7	3	6	-
Ağustos	6	6	-	3	5	-
Eylül	8	6	5	5	6	-
Ekim	10	5	6	6	5	-
Kasım	11	6	9	8	-	-
Aralık	18	4	8	8	8	-
Ortalama	11,8	6,6	7,0	5,4	5,9	8,0

Çizelge 6.6. 2003–2004 Bahar önemi Aylık Ortalama NO₂ ve Ozon erişim eğerleri (µg/m³)

Aylar	NO ₂		Ozon	
	2003 [86]	2004 [87]	2003 [88]	2004 [89]
Şubat	-	4,91	-	18,03
Mart	-	7,79	-	12,34
Nisan	-	9,01	-	17,61
Mayıs	3,25*	7,82	26,4	18,61
Haziran	-	10,35	24,00	16,28
Ortalama	3,25	7,98	25,2	16,57

*Mayıs ayı ortalama NO_x derişimi (NO₂ cinsinden) 8,62 µg/m³ olarak ölçülmüştür.

Çınar [90] tarafından gerçekleştirilen Eskişehir ili hava kirliliği envanter çalışmasında yıllık toplam NO_x emisyonunun, oluşumuna neden olan kaynakların türlerine göre sınıflandırması yapılmıştır (Bkz. Çizelge 6.7).

Çizelge 6.7, 2003 yılı itibariyle Eskişehir iline ait NO_x emisyonlarının % 62 trafik, % 21 evsel ısınma ve % 17 oranında endüstri ve diğer noktasal kaynaklardan açığa çıktığını göstermektedir.

Çizelge 6.7. Eskişehir İlinde Yanma Kökenli Tüm Kaynaklardan Yayılan NO_x Emisyonları ve Yüzdeleri [90]

Kirletici Kaynak	NO_x (ton/yıl)	NO_x (%)
Evsel Toplam	635	21
oğalgaz	162	5
İthal kömür	323	11
Soma linyiti	150	5
Trafik	1.901	62
Organize Sanayi Bölgesi	400,8	13
Noktasal Kaynaklar	126,8	4
Toplam	3.063,6	100

6.4.1.3. Örneklem noktalarının seçilmesi

Eskişehir merkez ilçede NO₂ ve ozon örneklem noktaları, Çınar'ın [90] çalışmasında ürettiği envanter sonuçlarına dayalı kirlilik haritaları dikkate alınarak;

- M. Kemal Atatürk Caddesi,
- Çifteler Caddesi,
- Atatürk Bulvarı,
- Tepebaşı,
- Üniversite Evleri ve
- Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu

olarak belirlenmiştir. NO₂'nin temel olarak trafik kaynaklı bir bileşen olmasından dolayı, ölçüm noktalarının belirlenmesinde Eskişehir ilinin farklı bölgelerinde yer alan ve özellikle farklı trafik yoğunluğuna sahip noktalar dikkate alınarak Ocak 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında NO₂ pasif örneklem çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda NO₂, troposferik ozonun oluşumunda rol oynayan birincil bileşenlerden biri olmasından dolayı, NO₂ ve ozon seviyeleri arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere aynı noktalarda Kasım 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında ozon ölçümleri de yapılmıştır. Ölçüm noktaları ve çalışma alanı Şekil 6.9'de verilen harita üzerinde gösterilmektedir.

Atatürk Bulvarı, M. Kemal Atatürk Caddesi, Çifteler Caddesi ve Tepebaşı, şehir içinde farklı trafik yoğunluklarına sahip caddeler üzerinde yer alan örneklem noktaları olarak belirlenmiştir. Üniversite Evleri şehir merkezinden

uzakta ve şehrin güneyinde yer alan bir yerleşim bölgesi olarak ifade edilirken, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu ise şehir merkezinden uzak ve şehrin kuzeyinde yer alan, bünyesinde sadece üç fakültenin ve yaklaşık 5 km kuzeyinde Muttalip belediyesinin yer aldığı, yaklaşık olarak 3500 kişinin bulunduğu kırsal bir bölge olarak nitelendirilebilir.

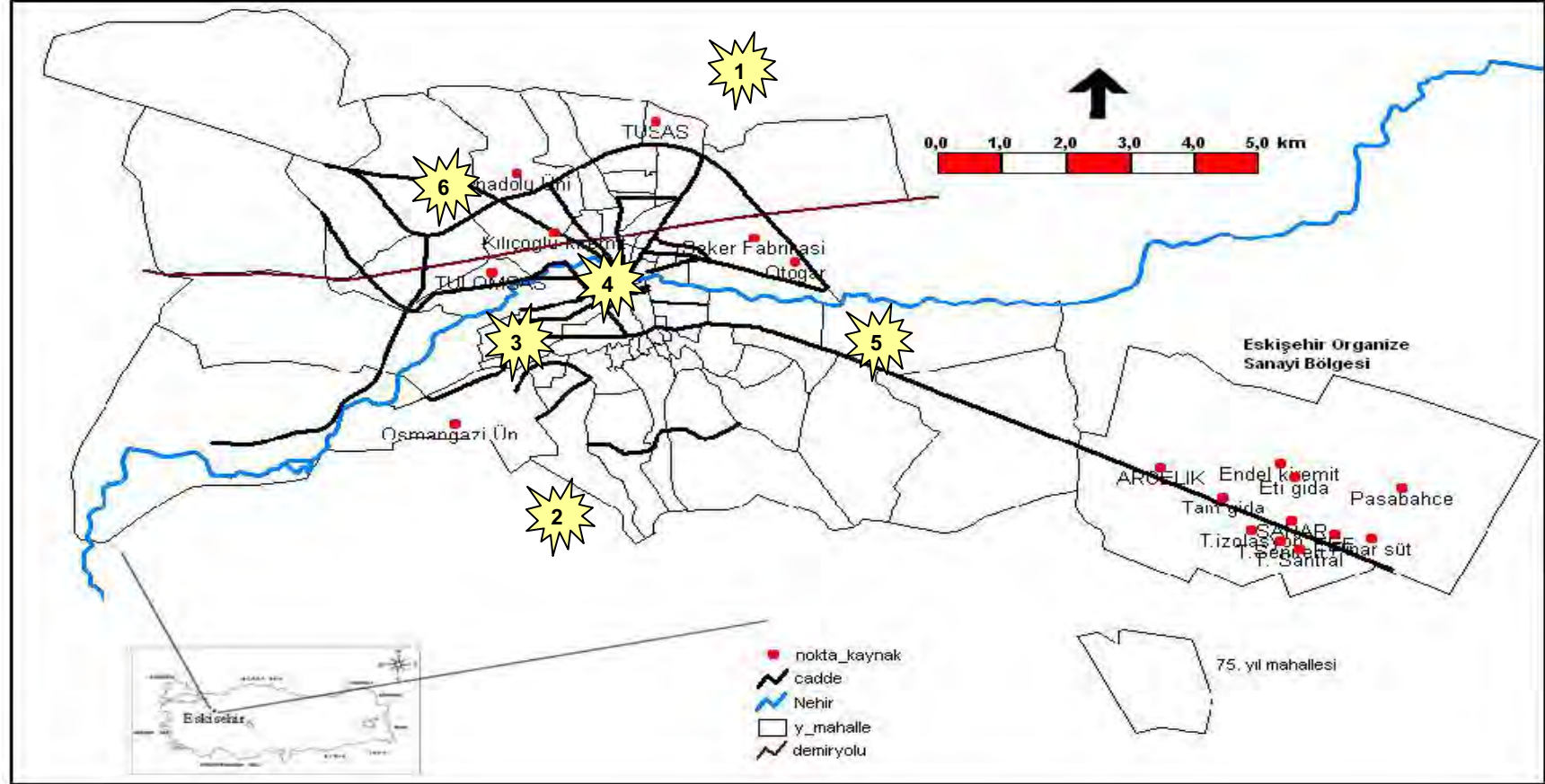
6.4.2. Çalışma alanında kirletici derişimlerinin zamana ve mekana bağı olarak haritalandırılması

Pasif örnekleyicilerin validasyon ve performans değerlendirme çalışmaları dışında, Eskişehir iline ait atmosferik NO₂ ve ozon derişimlerinin zaman ve mekana bağı değişimlerini görmeye yönelik olarak Ocak 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında NO₂, Kasım 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında ise ozon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. NO₂'nin pasif örneklenmesine ilk olarak Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu, Üniversite Evleri, Atatürk Bulvarı ve M. Kemal Atatürk Caddesi olmak üzere dört nokta ile başlanmış ve daha sonra trafiğin yoğun olduğu Çifteler Caddesi ve Tepebaşı bölgeleri de ölçüm noktalarına dahil edilmiştir. Söz konusu altı noktada NO₂ örneklenmesine devam edilirken, Kasım 2004 tarihinde aynı noktalarda ozon örneklenmesine de başlanmıştır. Böylelikle aynı nokta ve örnekleme periyodunda, atmosferik NO₂ ve ozon derişimlerinin nasıl değiştiğini görmek mümkün olmuştur.

Her bir örnekleme noktasında elde edilen ölçüm verilerinin istatistiksel olarak nasıl bir dağılım gösterdiğini belirlemek amacıyla, Statgraphics istatistik programı kullanılarak her örnekleme noktası için NO₂ ve ozon derişim değerlerine yönelik frekans dağılım eğrileri oluşturulmuştur.

Ayrıca, ArcGIS programı kullanılarak kirleticilerin mevsimsel coğrafik dağılım haritaları hazırlanmıştır.

Pasif örnekleyici validasyon ve performans değerlendirme çalışmaları ile NO₂ ve ozon ölçüm çalışmalarına ait tüm sonuçlar, 7. Bölümde yer almaktadır.



Şekil 6.9. Çalışma Alanı ve Örneklem Noktaları

- | | | |
|--|------------------------------|----------------------|
| (1) Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu | (3) Atatürk Bulvarı | (5) Çifteler Caddesi |
| (2) Üniversite Evleri | (4) M. Kemal Atatürk Caddesi | (6) Tepebaşı |

7. BULGULAR

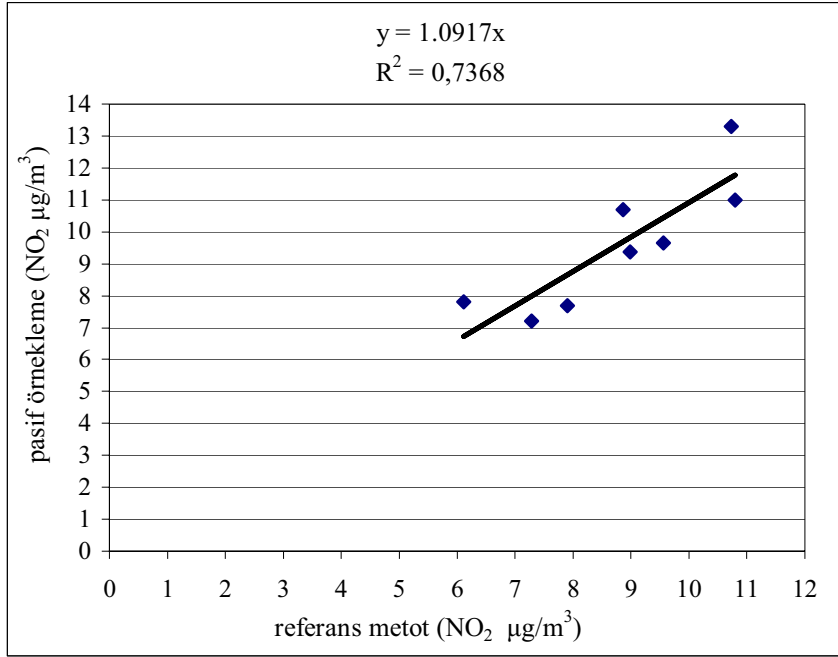
7.1. Pasif Örnekleyicilerin Validasyon ve Performans Değerlendirme Çalışmaları

7.1.1 NO₂ pasif örnekleyicileri validasyon çalışmaları

Tekrarlanabilirlik: Çalışma kapsamında NO₂ ölçümünde kullanılan cam ve plastik pasif örnekleyicilerin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, bir haftalık örnekleme sürelerinde her örnekleme noktasına ilk aşamada eş anlı olarak 2 örnekleyici, örnekleyici sayısının artırılmasıyla daha sonraki örnekleme periyotlarında ise 3 örnekleyici yerleştirilmiştir. Pasif örnekleyicilerin varyans katsayısı (bağıl standart sapma) olarak hesaplanan tekrarlanabilirlik değerleri cam ve plastik pasif örnekleyiciler için sırasıyla % 8,75 ve % 10,54 olarak belirlenmiştir. Söz konusu örnekleyicilerin tekrarlanabilirlik değerlerinin belirlenmesinde, cam örnekleyiciler için 111 ve plastik örnekleyiciler için 126 adet örnekleyici seti dikkate alınmıştır (Bkz. Ek-1).

Doğruluk: NO₂ ölçümünde kullanılan cam pasif örnekleyicilerin doğruluğunu test etmek amacıyla, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda 19 Mart–10 Haziran 2004 tarihleri arasında pasif örnekleme metodu ile birlikte referans metot olarak Griess-Saltzman aktif örnekleme metodu da (ASTM, D 1607–76) kullanılmıştır.

Aktif örnekleme metoduyla belirlenen günlük ortalama NO₂ derişim değerleri kullanılarak hesaplanan haftalık ortalama derişim değerleri ile pasif örnekleme metoduyla elde edilen haftalık ortalama NO₂ derişim değerleri arasındaki ilişki Şekil 7.1'deki grafik ile verilmiştir.

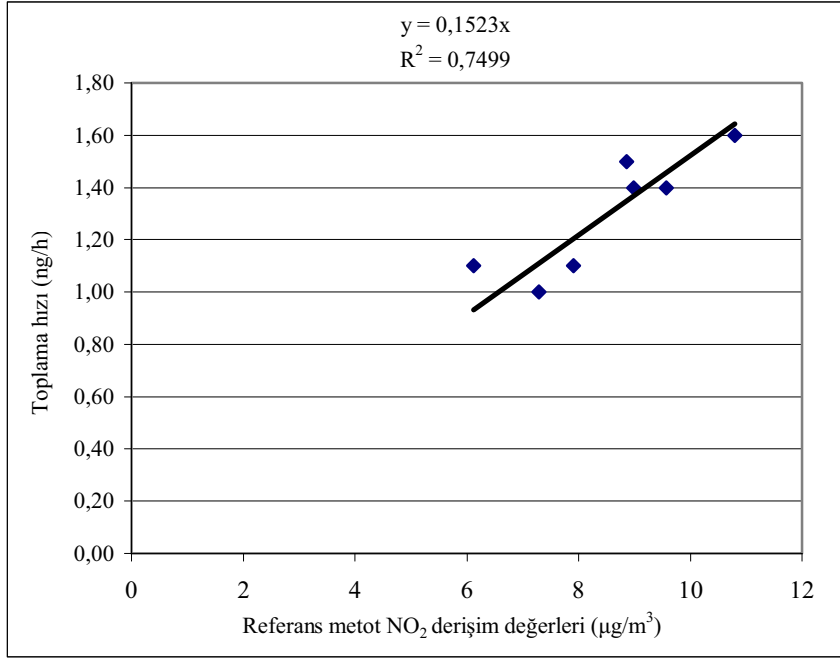


Şekil 7.1. Pasif Örnekleme NO₂ Derişim Değerlerinin Aktif Örneklemeye Dayalı Referans Metot (Saltzman Metodu) Sonuçlarına Göre Değişimi

Pasif örnekleyciler ile bulunan NO₂ derişim değerlerinin doğruluğu, referans metot ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında \pm % 8,48 olarak belirlenmiştir.

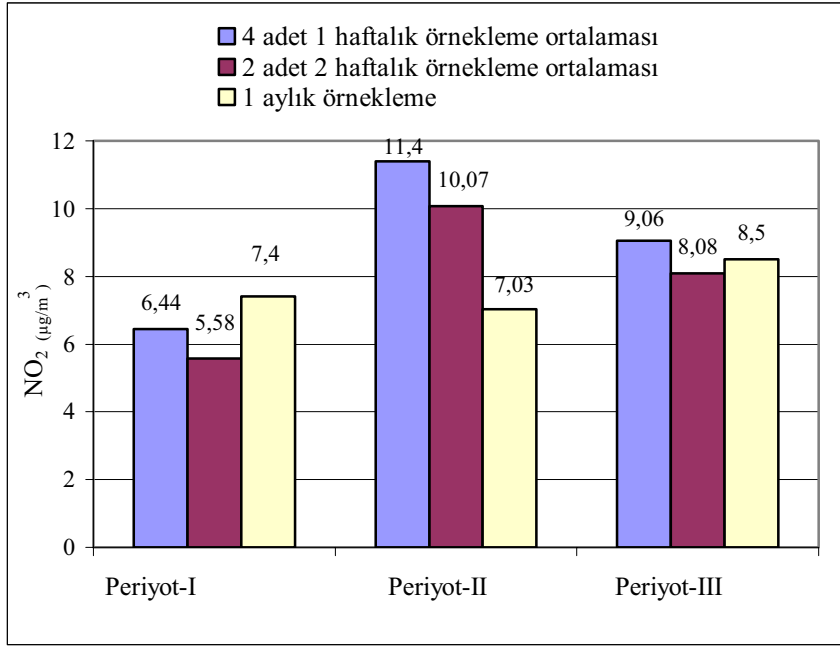
Örnekleme hızı: NO₂ ölçümünde kullanılan cam pasif örnekleycilerin deneysel örnekleme hızı Griess-Saltzman aktif örnekleme referans metodu kullanılarak $2,54 \pm 0,26$ mL/dakika olarak belirlenmiştir (Bkz. Şekil 7.2).

Aynı örnekleycinin, örnekleyci boyutları ve NO₂ gazı difüzyon katsayısına bağlı olarak hesaplanan teorik örnekleme hızı ise $2,43 \pm 0,05$ mL/dakika olup, teorik ve deneysel örnekleme hızları arasında yalnızca % 4,5'lik bir fark bulunduğu anlaşılmıştır.



Şekil 7.2. NO₂ Ölçümünde Kullanılan Cam Pasif Örnekleyicilerin Deneysel Örnekleme Hızı

Örnekleyicinin örneklem süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının (self-consistency) test edilmesi: NO₂ ölçümünde kullanılan plastik pasif örnekleyiciler ile Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda Eylül-Aralık 2004 tarihleri arasında üç ay süreyle gerçekleştirilen "self-consistency" çalışmalarında, her bir aylık periyot içerisinde bir, iki ve dört haftalık ortalama NO₂ örneklemeleri gerçekleştirilmiştir. Örneklem sonrasında dört adet bir haftalık ve iki adet iki haftalık örneklem sonuçlarına ait ortalama değerlerin, dört haftalık örneklem sonucuyla karşılaştırması yapılmıştır. Dört adet 1 haftalık örneklem sonuçlarına ait ortalama değerin, bir aylık NO₂ derişim değerine oranı $1,19 \pm 0,39$ ve iki adet 2 haftalık örneklem sonuçlarına ait ortalama değerin, bir aylık NO₂ derişim değerine oranı $1,05 \pm 0,35$ olarak bulunmuştur. Sonuçlar, Şekil 7.3'de toplu halde verilmiştir.



Şekil. 7.3. NO₂ Self-Consistency Sonuçları

Laboratuvar kör (blank) değeri: Örnekleme maruz bırakılmamış (unexposed) laboratuvar kör değerlerinin analizleri sonucunda, cam ve plastik NO₂ örnekleme kör değerleri sırasıyla 0,06±0,02 µg NO₂⁻ ve 0,03±0,02 µg NO₂⁻ olarak bulunmuştur.

Metot dedeksiyon limiti: Çalışma süresince bir haftalık örnekleme periyotlarında her bir örnekleme noktasına yerleştirilen saha NO₂ kör değerlerinin standart sapması hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin üç katı alınarak metot dedeksiyon limiti belirlenmiştir. Buna göre, cam ve plastik NO₂ pasif örnekleme cihazlarının bir haftalık örnekleme periyodu için metot dedeksiyon limitleri sırasıyla 1,99 ve 0,49 µg/m³ olarak bulunmuştur.

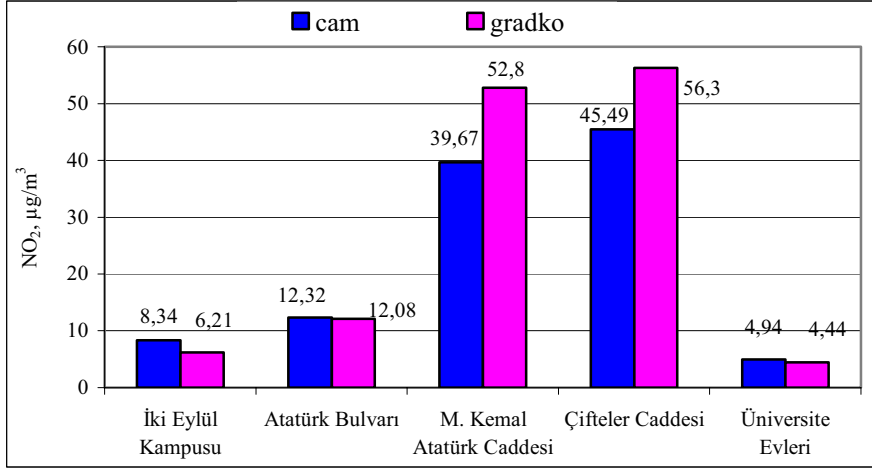
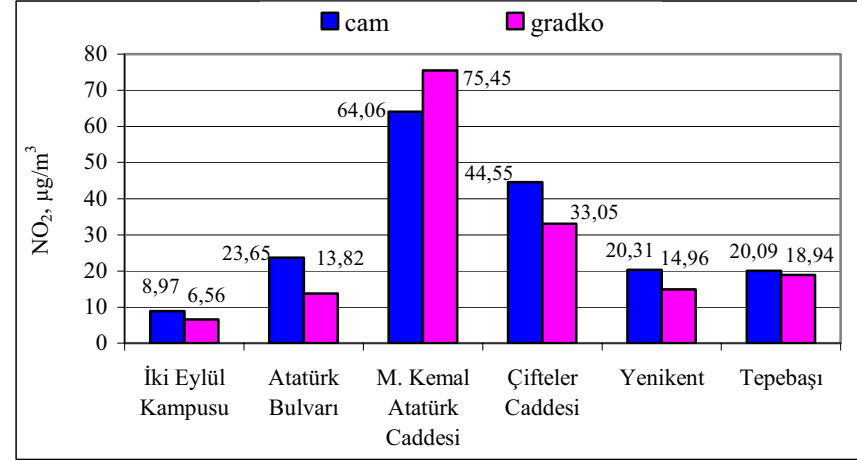
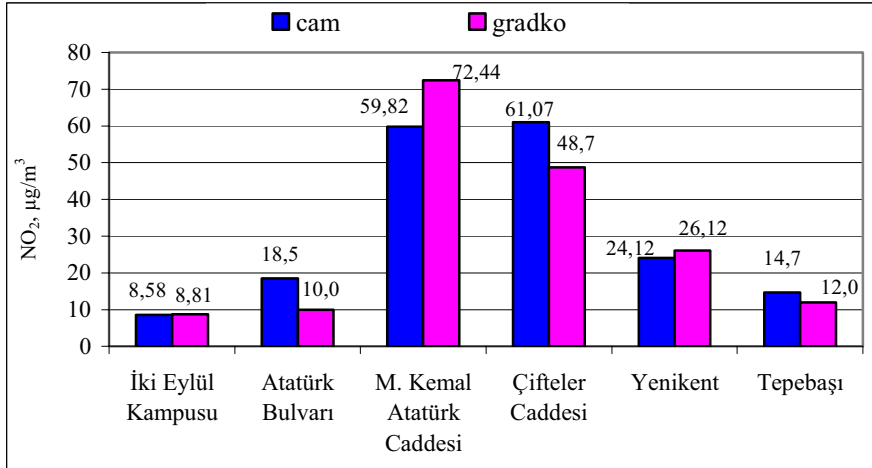
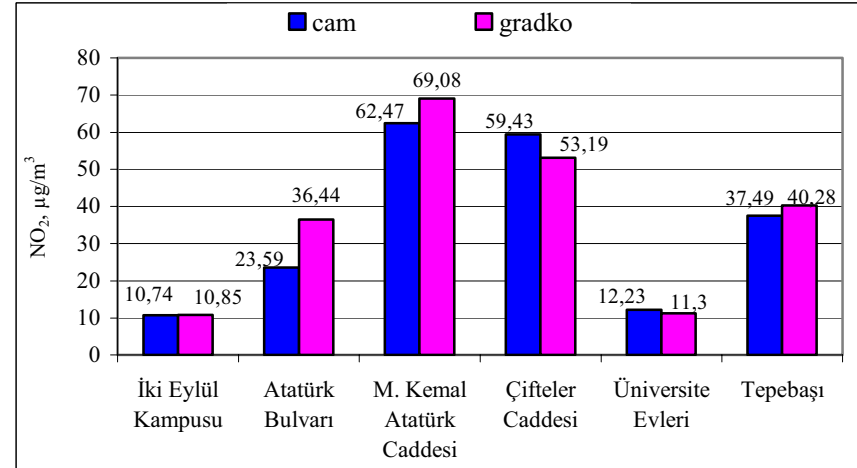
7.1.2. NO₂ pasif örnekleme cihazları performans değerlendirme çalışmaları

Beyaz ve koyu renkli cam pasif örnekleme cihazları sonuçlarının karşılaştırılması: NO₂ gazının cam pasif örnekleme cihazları ile örnekleme sırasında, örnekleme cihazı ışık geçirgenliğinin etkisini görmek üzere, bazı örnekleme noktalarına beyaz ve koyu renkli örnekleme cihazları birlikte yerleştirilmiştir. Eşleşmiş-t (paired-t) test sonuçları, iki farklı renkteki örnekleme cihazları arasında % 5 anlam

düzeyinde ($p<0,05$) fark olduğunu göstermiştir. Özellikle koyu renkli örnekleyici ile elde edilen derişim değerlerinin, beyaz renkli örnekleyici derişim değerlerinden yaklaşık % 20 daha büyük olduğu görülmüştür. Beyaz renkli örnekleyicilerin ışık geçirgenliğinin yüksek olmasından dolayı, tutma çözeltisi olarak kullanılan TEA ile NO_2 'nin reaksiyonu sonucu oluşan NO_2 -TEA kompleksinin güneş ışığı varlığında fotolitik olarak bozulması, bu örnekleyiciler ile daha düşük derişim değerleri elde edilmesine neden olmuştur [62].

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen diğer performans değerlendirme çalışmalarında beyaz renkli cam pasif örnekleyiciler kullanılmıştır ve bu örnekleyiciler ile elde edilen derişim değerleri gerekli düzeltme katsayıları kullanılarak dikkate alınmıştır.

Cam-Gradko pasif örnekleyici sonuçlarının karşılaştırılması: 20 Ağustos–15 Ekim 2004 tarihleri arasında NO_2 ölçümüne yönelik olarak gerçekleştirilen iki haftalık örnekleme periyotlarında, tüm örnekleme noktalarına cam pasif örnekleyicilerle birlikte Gradko pasif örnekleyiciler yerleştirilmiştir. Eşleşmiş-t (paired-t) test sonuçları, iki farklı örnekleyici sonuçları arasında % 5 anlam düzeyinde ($p<0,05$) fark olmadığını göstermiştir. Bu durum, aynı zamanda iki farklı örnekleyici için gerçekleştirilen ikincil analiz yöntemleri arasında da anlamlı derecede fark olmadığını bir göstergesidir. Şekil 7.4'de her bir örnekleme noktasına ait iki farklı örnekleyici sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 7.4.a) 20 Ağustos - 3 Eylül 2004 Cam-Gradko NO₂ SonuçlarıŞekil 7.4.b) 3 - 17 Eylül 2004 Cam-Gradko NO₂ SonuçlarıŞekil 7.4.c) 17 Eylül - 1 Ekim 2004 Cam-Gradko NO₂ SonuçlarıŞekil 7.4.d) 1 - 15 Ekim 2004 Cam-Gradko NO₂ Sonuçları

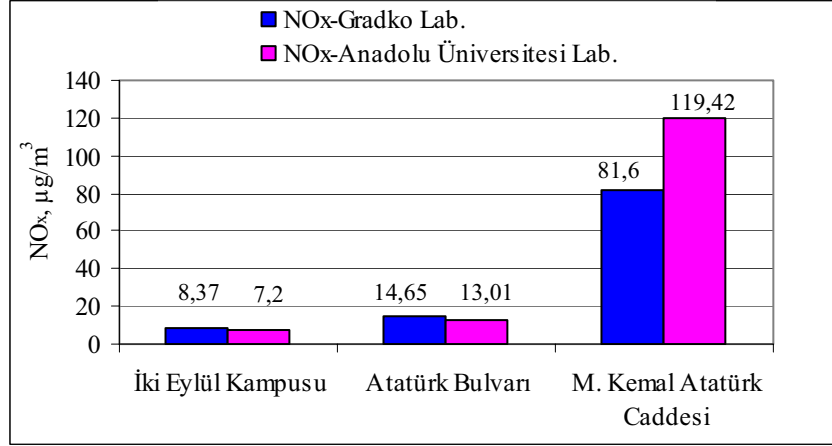
NO_x Gradko pasif örnekleyicilerin ikincil analizleri için laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışması: 20 Ağustos–15 Ekim 2004 tarihleri arasında tüm örnekleme noktalarına cam ve Gradko NO₂ pasif örnekleyicileri ile birlikte iki adet NO_x Gradko pasif örnekleyicisi de yerleştirilmiştir. Atatürk Bulvarı, M. Kemal Atatürk Caddesi ve Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'na ait iki örnekleyiciden biri İngiltere'de bulunan Gradko International Ltd. laboratuvarında, diğer örnekleyici ise Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği laboratuvarında analiz edilmiştir.

Eşleşmiş-t (paired-t) testi ile iki farklı laboratuvarda aynı yöntem kullanılarak yapılan analiz sonuçları arasında % 5 anlam düzeyinde ($p < 0,05$) fark olmadığı belirlenmiştir. Şekil 7.5'de her bir örnekleme noktası için NO_x Gradko pasif örnekleyicilere ait sonuçlar verilmiştir.

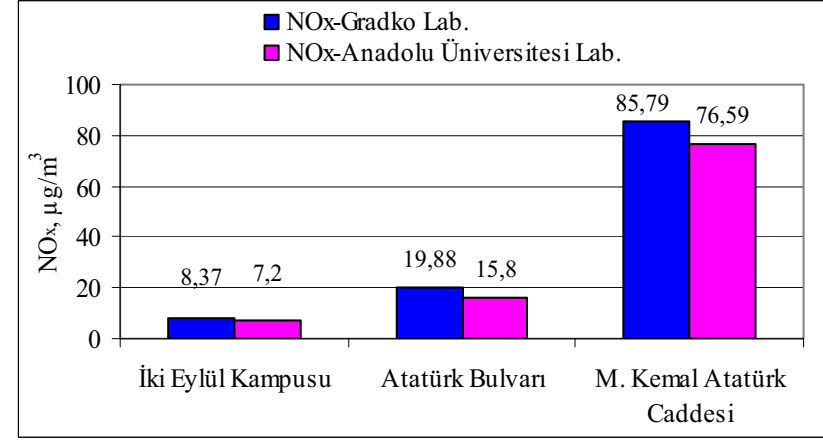
Diğer performans değerlendirme çalışmaları: Bazı örnekleme dönemlerinde Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'ndaki örnekleme noktasında plastik, cam ve Gradko NO₂ pasif örnekleyicilerin eşanlı olarak kullanımları da gerçekleştirilmiştir. Bu örnekleyicilere ait karşılaştırmalı sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Bilindiği gibi, Gradko NO₂ pasif örnekleyicilerin analizi için hazırlanan ekstraksiyon çözeltilinde asetik asit yerine ortofosforik asit kullanılmaktadır. Pasif örnekleyici karşılaştırma çalışmalarının ilk aşamasında, analizler aynı anda iki kimyasal kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak, elde edilen sonuçlar arasında yalnızca ortalama % 0,59'luk bir fark olmasından dolayı, daha sonraki analizlere asetik asit çözeltili kullanılarak devam edilmiştir.

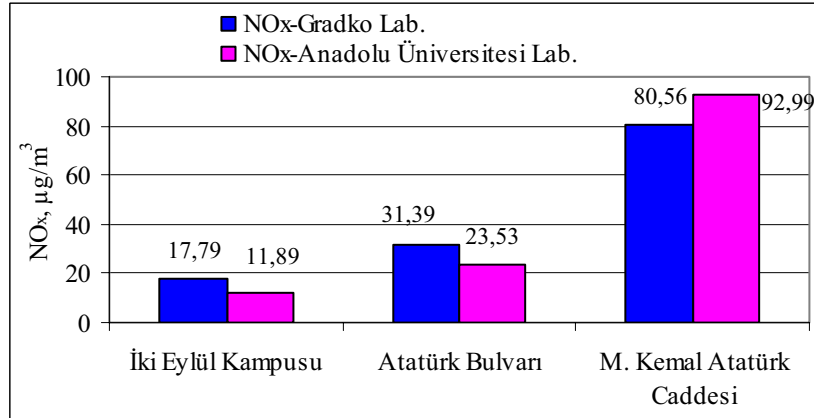
Plastik, cam ve Gradko pasif örnekleyicileri arasındaki karşılaştırma sonuçlarına göre, plastik ve cam örnekleyiciler arasında ortalama % 31,6, plastik ve Gradko örnekleyiciler arasında ortalama % 22,3, cam ve Gradko örnekleyiciler arasında ise ortalama % 24,9'luk bir fark olduğu anlaşılmıştır. Cam pasif örnekleyiciler ile elde edilen sonuçların, plastik pasif örnekleyicilerden % 30 oranında daha yüksek olması, plastik malzemenin yapısından kaynaklanan muhtemel girişimler ile açıklanabilir.



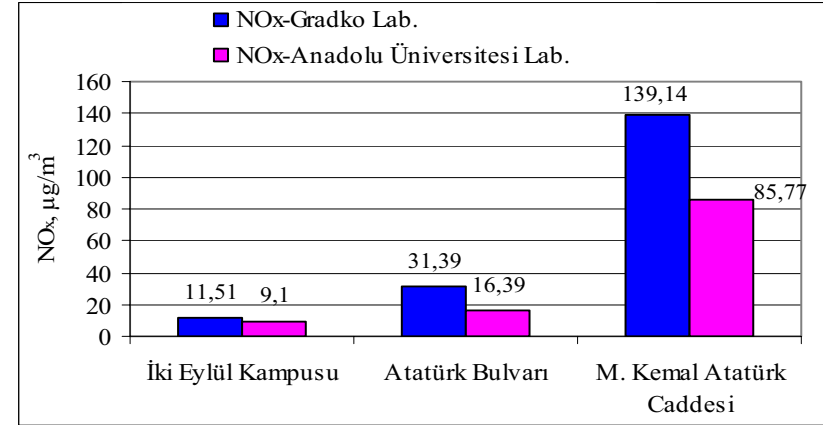
Şekil 7.5.a) 20 Ağustos - 3 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO_x Sonuçları



Şekil 7.5.b) 3 – 17 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO_x Sonuçları



Şekil 7.5.c) 17 Eylül - 1 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO_x Sonuçları



Şekil 7.5.d) 1–15 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. NO_x Sonuçları

Çizelge 7.1. Farklı Tip Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenen NO₂ Derişim Değerleri (µg/m³)

Örnekleme Periyodu	Plastik	Cam		Gradko	
		Beyaz	Koyu	Asetik asit	Fosforik asit
6–13 Ağustos 2004*	-	34,41	-	16,07	-
29 Eylül–15 Ekim 2004	4,52	6,39	-	4,42	4,36
22–29 Ekim 2004	4,60	17,68	-	-	-
29 Ekim–5 Kasım 2004	7,11	15,10	-	-	-
5–19 Kasım 2004	7,73	12,31	-	-	-
3–10 Aralık 2004	16,13	36,50		-	-
10–24 Aralık 2004	5,47	8,03	11,19	-	-
29 Aralık 2004-7 Ocak 2005	12,3	17,9	15,3	11,2	11,2
19–28 Ocak 2005	6,74	10,52	11,57	4,19	4,17
12–19 Mart 2005	5,11	7,69	9,4	7,17	-
19–25 Mart 2005	3,41	4,17	5,09	6,90	-
1–8 Nisan 2005	6,21	8,55	14,10	10,90	-
8–15 Nisan 2005	2,67	3,65	4,07	3,22	-
15–22 Nisan 2005	2,20	1,82	3,40	2,62	-
29 Nisan–6 Mayıs 2005	3,84	4,12	6,08	4,0	-
6–13 Mayıs 2005	3,27	3,68	5,57	3,05	-
13–28 Mayıs 2005	3,26	3,76	3,95	3,47	

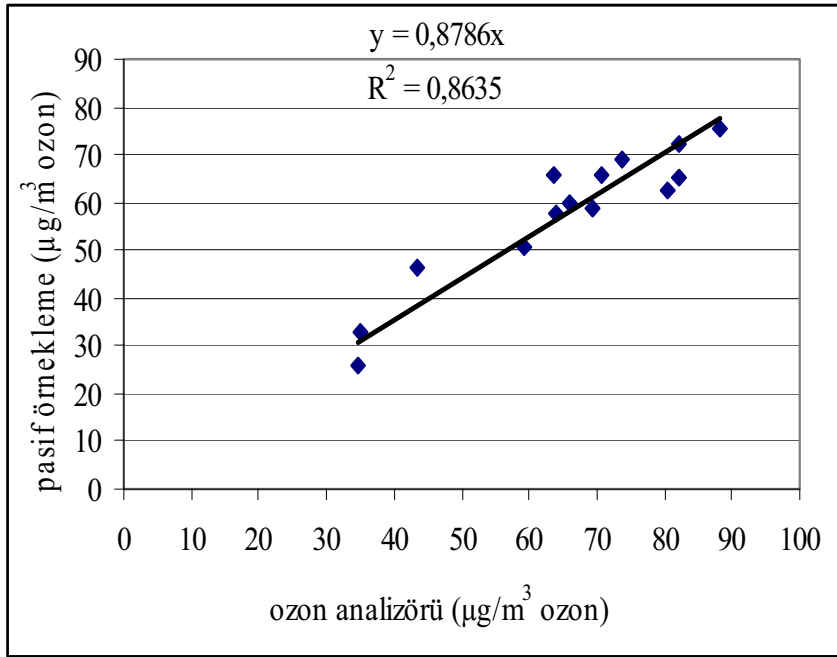
* Bu tarihler arasındaki örneklemeye Atatürk Bulvarı'nda gerçekleştirilmiştir

7.1.3 Ozon Pasif Örnekleyicileri Validasyon Çalışmaları

Tekrarlanabilirlik: Çalışma kapsamında ozon ölçümünde kullanılan plastik pasif örnekleyicilerin varyans katsayısı olarak hesaplanan tekrarlanabilirlik değeri % 12,44 olarak elde edilmiştir.

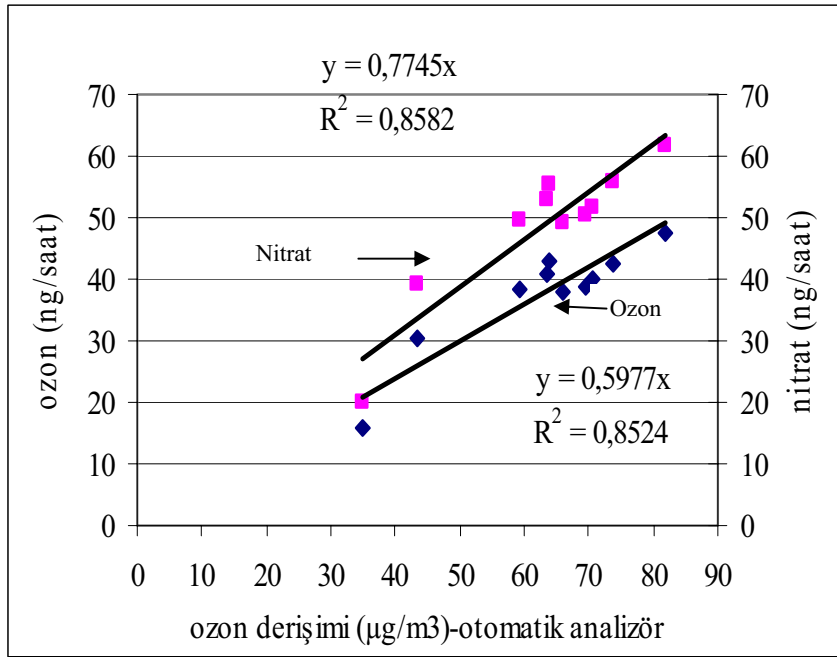
Çalışma kapsamında NO₂ ölçümünde kullanılan plastik pasif örnekleyicilerin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, bir haftalık örneklem sürelerinde her örneklem noktasına ilk aşamada eş anlı olarak 2 örnekleyici, örnekleyici sayısının artırılmasıyla daha sonraki örneklem periyotlarında ise 3 örnekleyici yerleştirilmiştir. Pasif örnekleyicilerin varyans katsayısı (bağıl standart sapma) olarak hesaplanan tekrarlanabilirlik değeri %12,44 olarak belirlenmiştir. Söz konusu örnekleyicilerin tekrarlanabilirlik değerlerinin belirlenmesinde, 69 adet örnekleyici seti dikkate alınmıştır (Bkz. Ek-2).

Doğruluk: Ozon ölçümünde kullanılan plastik pasif örnekleyicilerin doğruluğunu test etmek amacıyla, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda bulunan ozon analizörü derişim değerleri referans metot değeri olarak kullanılmış ve plastik pasif örnekleyiciler ile elde edilen verilerin doğruluk değeri % 12,47 olarak belirlenmiştir. Şekil 7.6'de ozon analizörü ve pasif örnekleme metodu sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



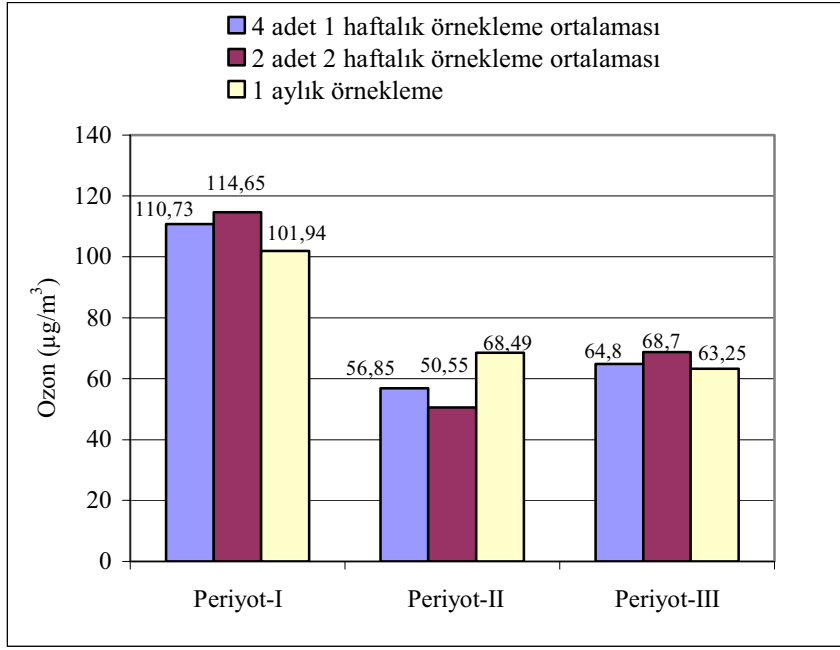
Şekil 7.6. Ozon Analizörü-Pasif Örnekleme Ozon Derişim Değerleri

Örnekleme hızı: Ozon ölçümünde kullanılan plastik pasif örnekleyicilerin deneysel örnekleme hızı, ozon analizörü sonuçları kullanılarak $9,95 \pm 1,18$ mL/dakika olarak belirlenmiştir (Bkz. Şekil 7.7). Pasif örnekleyici boyutları ve ozonun difüzyon katsayısına bağlı olarak hesaplanan teorik örnekleme hızı ise $10,32 \pm 0,28$ mL/dakika olup, deneysel örnekleme hızı ile arasındaki farkın yalnızca % 3,6 olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 7.7. Ozon Ölçümünde Kullanılan Plastik Pasif Örnekleyicilerin Deneysel Örneklem Hızı

Örnekleyicinin örnekleme süreleri açısından kendi içinde tutarlılığının (self-consistency) test edilmesi: Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'nda Eylül-Aralık 2004 tarihleri arasında üç ay süreyle gerçekleştirilen "self-consistency" çalışmalarında, plastik pasif örnekleyiciler ile her bir aylık periyot içerisinde ozon için bir, iki ve dört haftalık örnekleme gerçekleştirilmiştir. Örneklem sonrasında dört adet bir haftalık ve iki adet iki haftalık örnekleme sonuçlarına ait ortalama değerlerin, dört haftalık örnekleme sonucuyla karşılaştırılması yapılmıştır. Dört adet 1 haftalık örnekleme sonuçlarına ait ortalama değer, bir aylık ozon derişim değerine oranı $0,98 \pm 0,13$ ve iki adet 2 haftalık örnekleme sonuçlarına ait ortalama değer, bir aylık ozon derişim değerine oranı $0,98 \pm 0,21$ olarak elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 7.8'da toplu halde verilmiştir.



Şekil 7.8. Ozon Self-Consistency Sonuçları

Laboratuvar kör (blank) değeri: Örneklemeye maruz bırakılmamış (unexposed) laboratuvar blank değerlerinin analizleri sonucunda, plastik ozon örnekleme blank değeri $1,19 \pm 0,12 \mu\text{g NO}_3^-$ olarak bulunmuştur.

Metot dedeksiyon limiti: Çalışma süresince bir haftalık örnekleme periyotlarında her bir örnekleme noktasına yerleştirilen saha ozon kör değerlerinin standart sapması hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin üç katı alınarak, metot dedeksiyon limiti belirlenmiştir. Buna göre, plastik ozon pasif örnekleme cihazlarının bir haftalık örnekleme periyodu için metot dedeksiyon limiti $2,42 \mu\text{g/m}^3$ olarak bulunmuştur.

7.1.4. Ozon pasif örnekleme cihazları performans değerlendirme çalışmaları

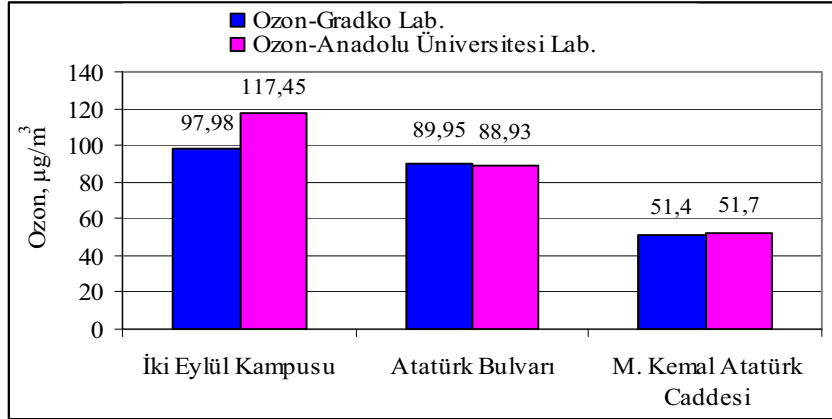
Ozon Gradko pasif örnekleme cihazlarının ikincil analizleri için laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışması: 20 Ağustos–15 Ekim 2004 tarihleri arasında tüm örnekleme noktalarına iki adet ozon Gradko pasif örnekleme cihazı yerleştirilmiştir. Atatürk Bulvarı, M. Kemal Atatürk Caddesi ve Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'na ait iki örnekleme cihazından biri İngiltere'de bulunan Gradko International Ltd. laboratuvarında, diğer örnekleme cihazı ise Anadolu

Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği laboratuvarında analiz edilmiştir. Eşleşmiş-t (paired-t) testi ile, iki farklı laboratuvarda gerçekleştirilen analiz sonuçları arasında % 5 anlam düzeyinde ($p<0,05$) fark olmadığı belirlenmiştir. Şekil 7.9'da her bir örnekleme noktası için ozon Gradko pasif örnekleycilere ait sonuçlar verilmiştir.

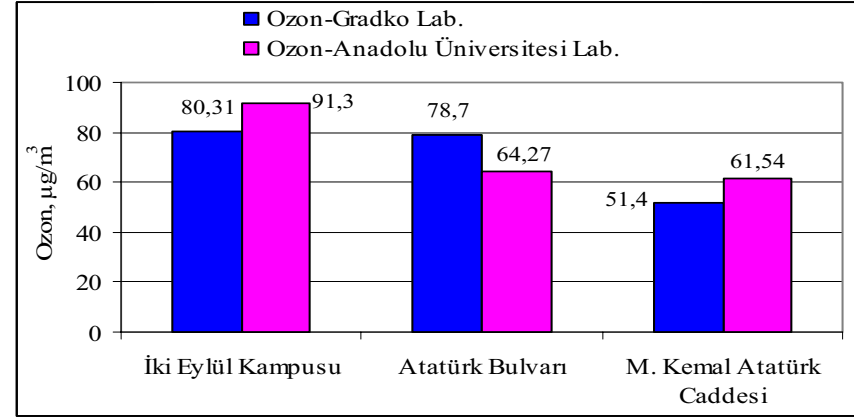
Diğer performans değerlendirme çalışmaları: Bazı örnekleme dönemlerinde Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu'ndaki örnekleme noktasına yerleştirilen cam, plastik ve Gradko ozon pasif örnekleycilerine ait karşılaştırmalı sonuçlar Çizelge 7.2'de verilmektedir.

Bilindiği gibi, Gradko ozon pasif örnekleycilerinde, örnekleyci girişine membran filtre bulunmaktadır. Pasif örnekleyci karşılaştırma çalışmalarında, aynı örnekleme noktasına membranlı Gradko örnekleyciler ile birlikte açık uçlu Gradko örnekleyciler de yerleştirilmiştir ve membranlı ve membransız örnekleyci sonuçları arasında yalnızca ortalama % 5,9'luk bir fark bulunmuştur.

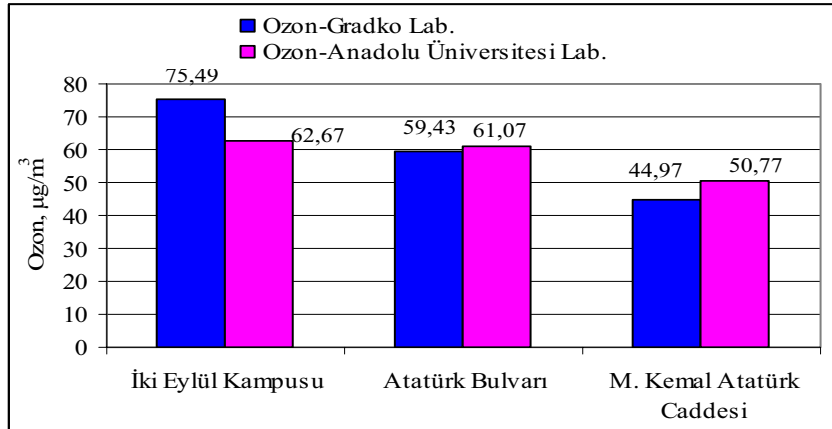
Cam, plastik ve Gradko pasif örnekleycileri arasındaki karşılaştırma sonuçlarına göre, cam ve plastik örnekleyciler arasında ortalama % 19,6, cam ve Gradko örnekleyciler arasında ortalama % 19,2, plastik ve Gradko örnekleyciler arasında ise ortalama % 18,7'lik bir fark olduğu anlaşılmıştır. Cam pasif örnekleyciler ile elde edilen sonuçların, plastik pasif örnekleycilerden yaklaşık % 20 oranında daha yüksek olması, plastik malzemenin yapısından kaynaklanan muhtemel girişimler ile açıklanabilir.



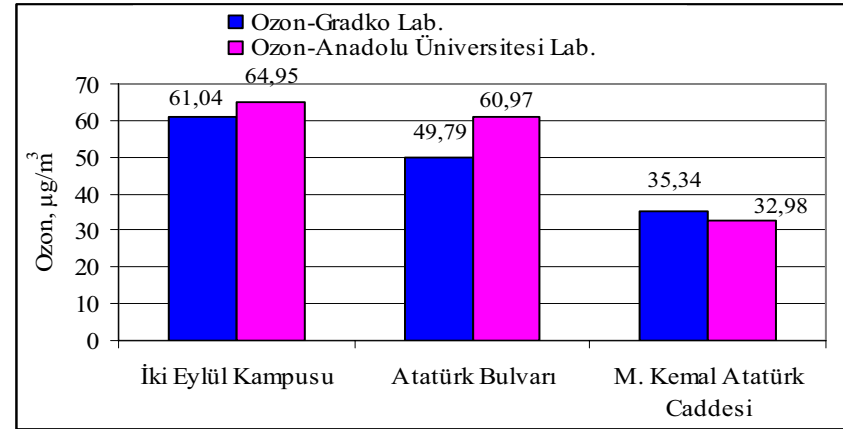
Şekil 7.9.a) 20 Ağustos - 3 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları



Şekil 7.9.b) 3-17 Eylül 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları



Şekil 7.9.c) 17 Eylül - 1 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları



Şekil 7.9.d) 1-15 Ekim 2004 Gradko-Anadolu Üniv. Lab. Ozon Sonuçları

Çizelge 7.2. Farklı Tip Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenen Ozon Derişim Değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Örnekleme Periyodu	Cam	Plastik	Gradko		Ozon Analizör
			Açık Uçlu	Membranlı	
10–17 Eylül 2004*	137,59	113,85	-	-	-
15–22 Ekim 2004*	64,55	-	-	94,14	44,07
28 Aralık 2004–7 Ocak 2005**	-	25,71	56,36	49,12	34,82
19–25 Ocak 2005	64,14	40,91	49,77	-	60,28
25–28 Ocak 2005	56,26	65,91	70,80	68,44	63,55
28 Ocak–16 Şubat 2005	84,45	65,85	70,09	68,89	70,6
12–21 Mart 2005	84,46	68,75	92,86	97,38	73,8
19 Nisan–3 Mayıs 2005	56,44	63,75	70,49	76,78	87,28
13–21 Mayıs 2005	72,00	62,68	67,34	69,67	80,52

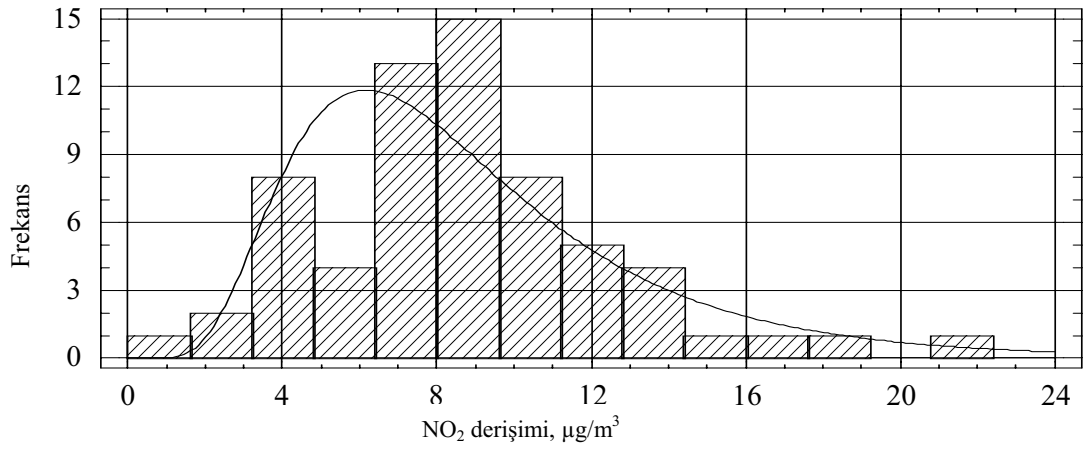
* Blank (kör) örnekleyici kullanılmamıştır

** Analizör değeri 30 Aralık 2004-7Ocak 2005 arasına aittir

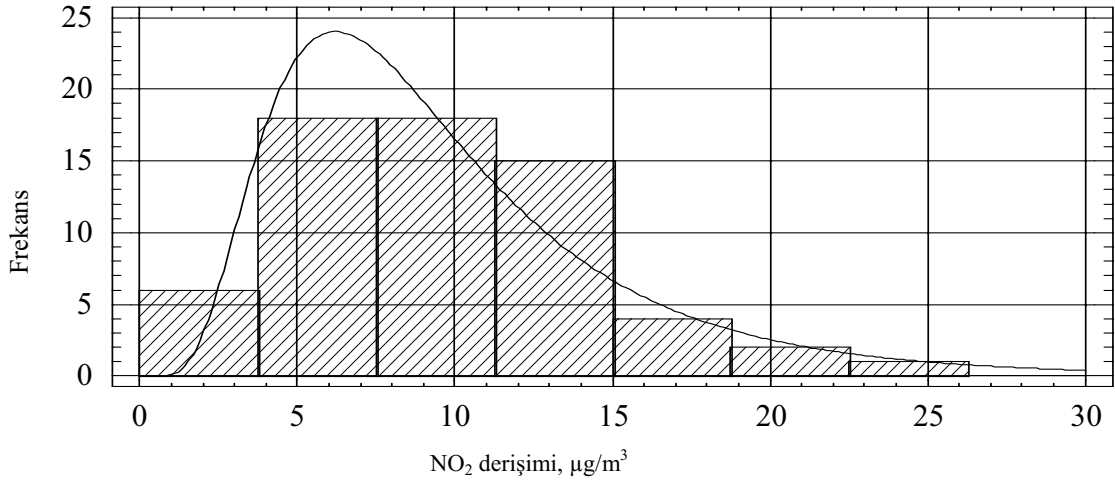
7.2. Atmosferik NO₂ ve Ozon Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

7.2.1. Ölçüm Verilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

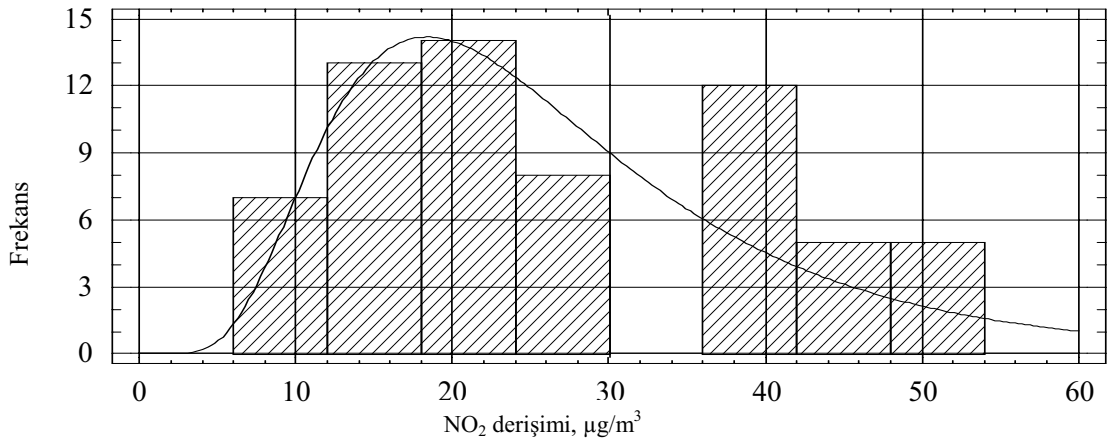
Çalışma süresince altı örnekleme noktasından elde edilen ölçüm verilerinin her bir örnekleme noktasındaki istatistiksel dağılımları, NO₂ için 64, ozon için 25 adet veri seti kullanılarak oluşturulmuştur. Her bir kirletici bileşen için frekans dağılım eğrileri Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de gösterilmektedir. Kolmogorov-Simirnow testi uygulanarak elde edilen tüm alfa değerlerinin kritik bir değer olan 1,36’dan küçük olmasından dolayı tüm noktalarda sağa çarpık, log-normal bir dağılım olduğu görülmüştür. Bu durum, kirletici bileşen atmosferik derişimlerinin temel kaynakları dışında meteorolojik olaylar, atmosferik reaksiyonlar v.b. birden fazla parametreye bağlı olarak değiştiiğinin bir göstergesidir.



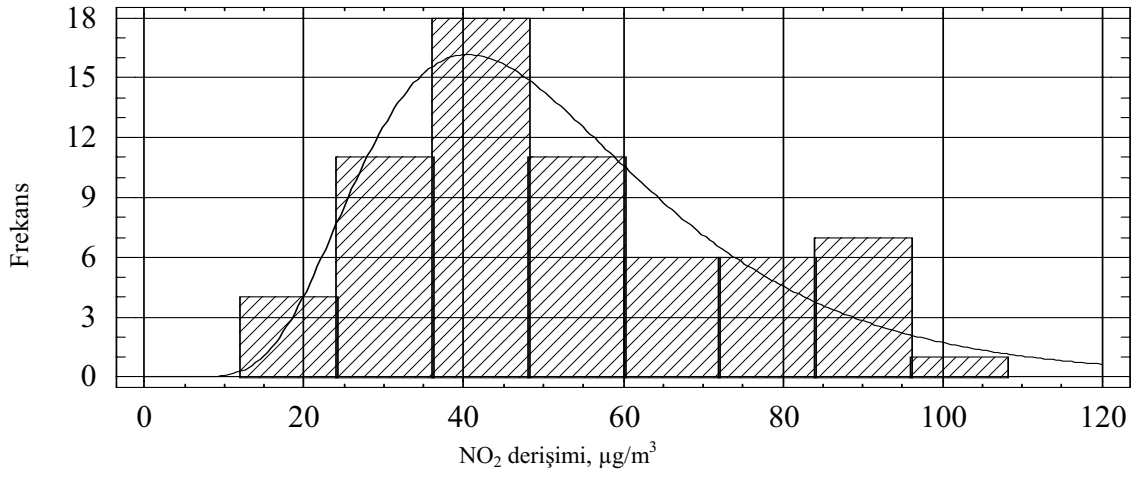
Şekil 7.10.a) İki Eylül Kampusu NO₂ Frekans Dağılım Grafiği



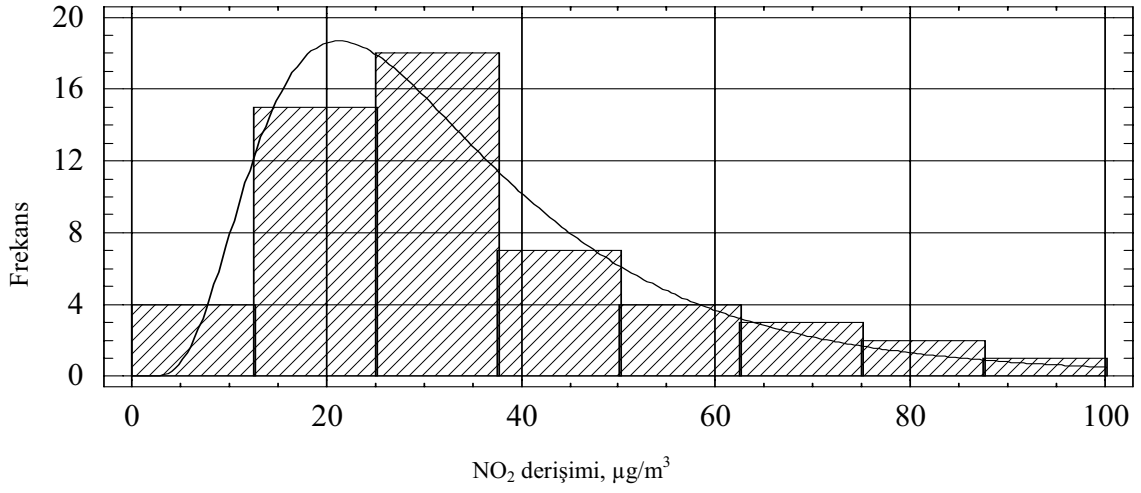
Şekil 7.10.b) Üniversite Evleri NO₂ Frekans Dağılım Grafiği



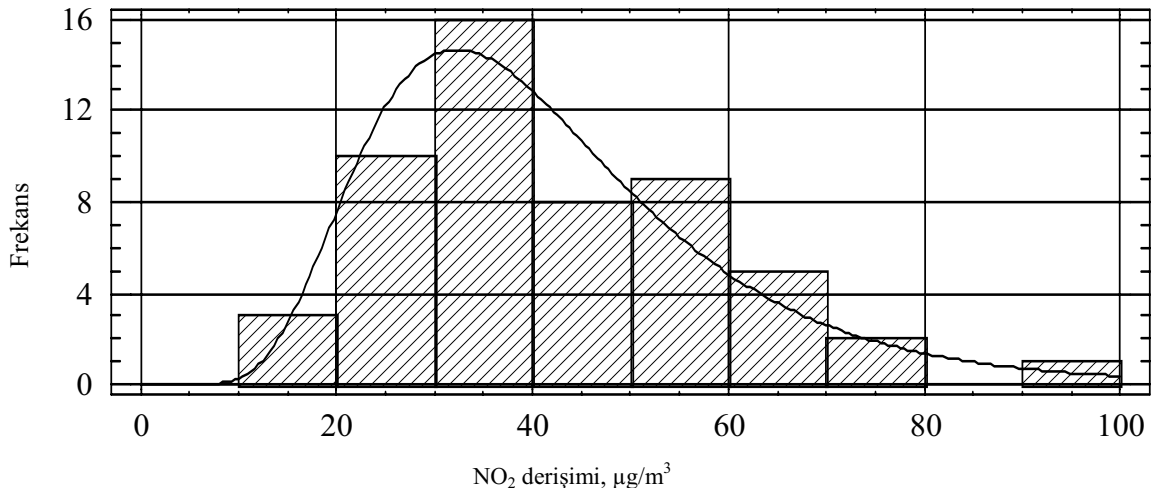
Şekil 7.10.c) Atatürk Bulvarı NO₂ Frekans Dağılım Grafiği



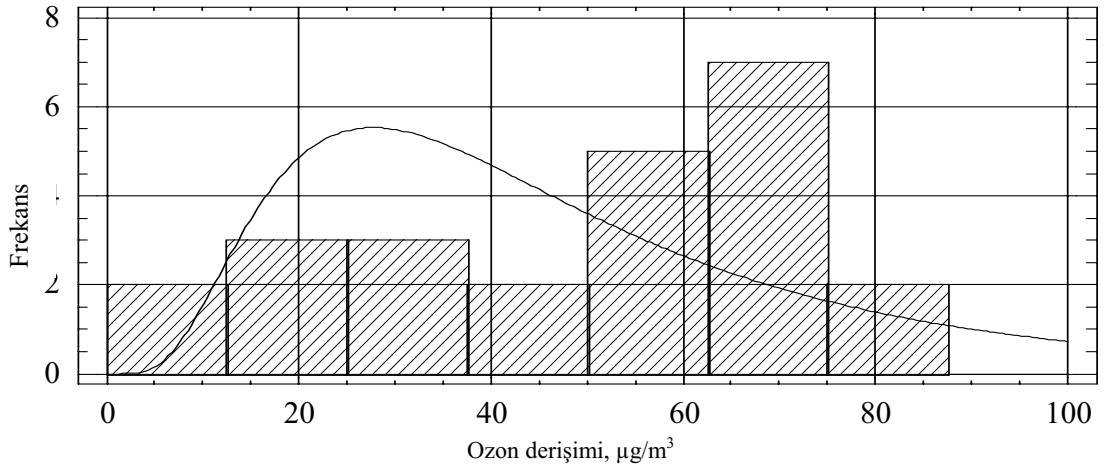
Şekil 7.10.d) M. Kemal Atatürk Caddesi NO₂ Frekans Dağılım Grafiği



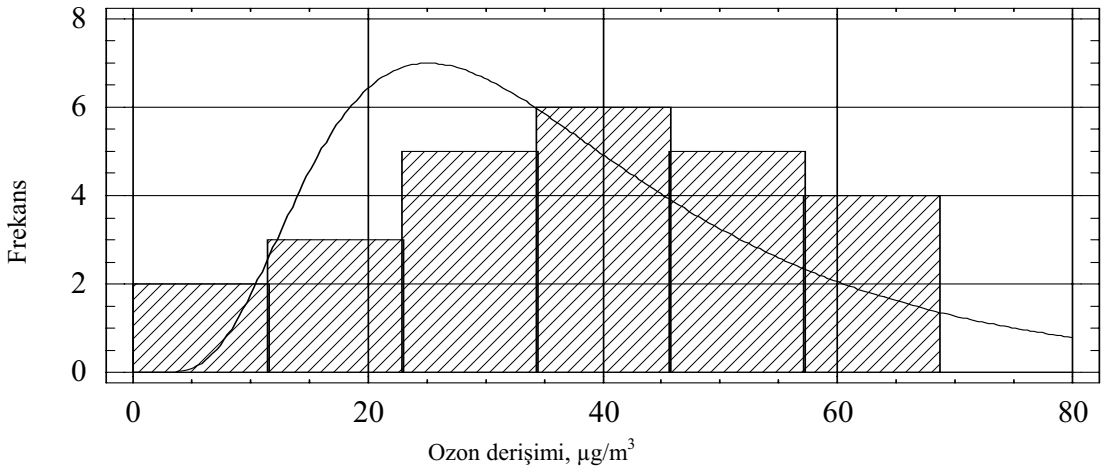
Şekil 7.10.e) Tepebaşı NO₂ Frekans Dağılım Grafiği



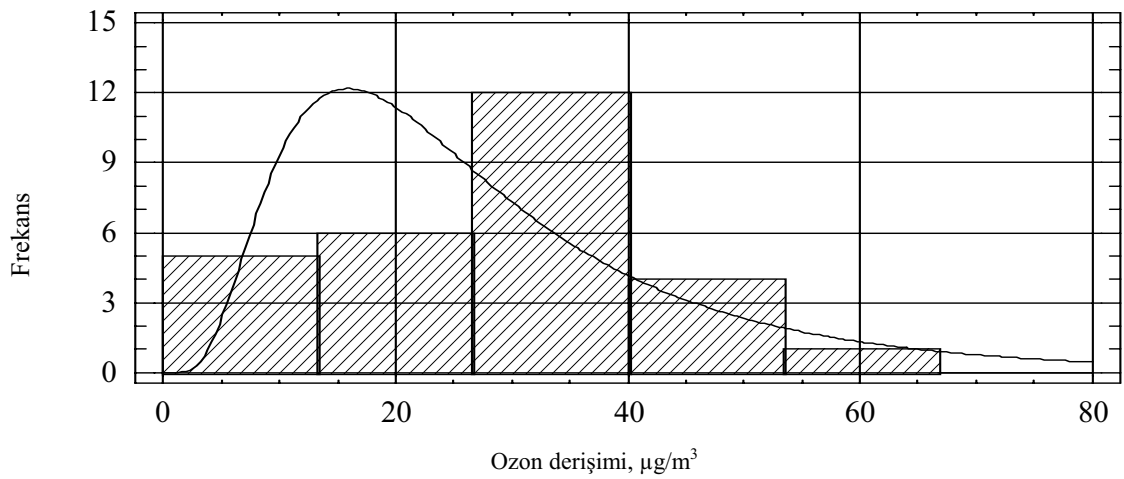
Şekil 7.10..f) Çifteler Caddesi NO₂ Frekans Dağılım Grafiği



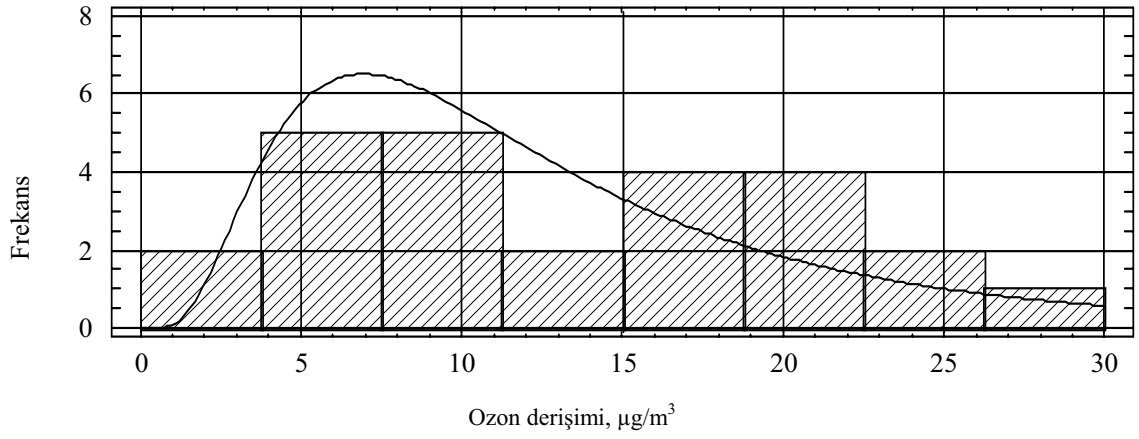
Şekil 7.11.a) İki Eylül Kampusu Ozon Frekans Dağılım Grafiği



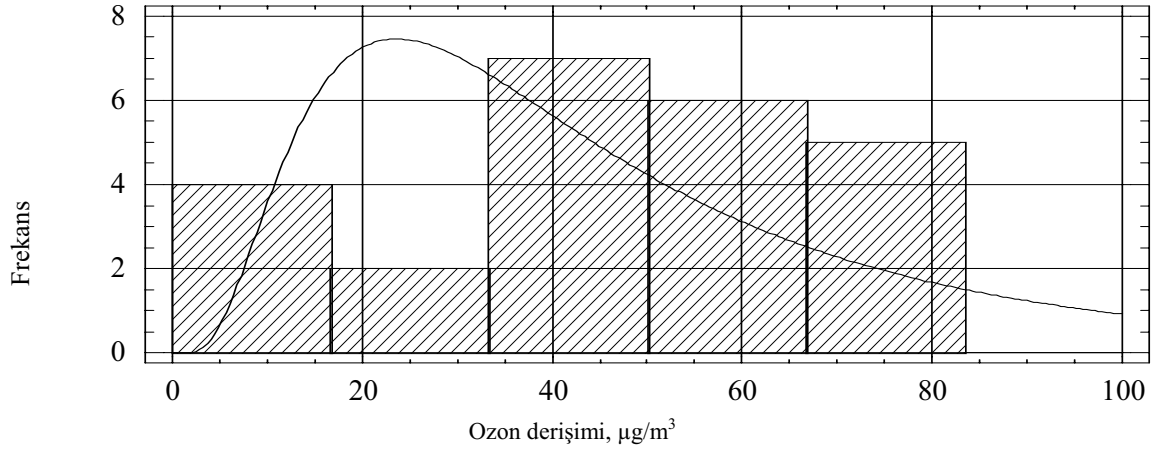
Şekil 7.11.b) Üniversite Evleri Ozon Frekans Dağılım Grafiği



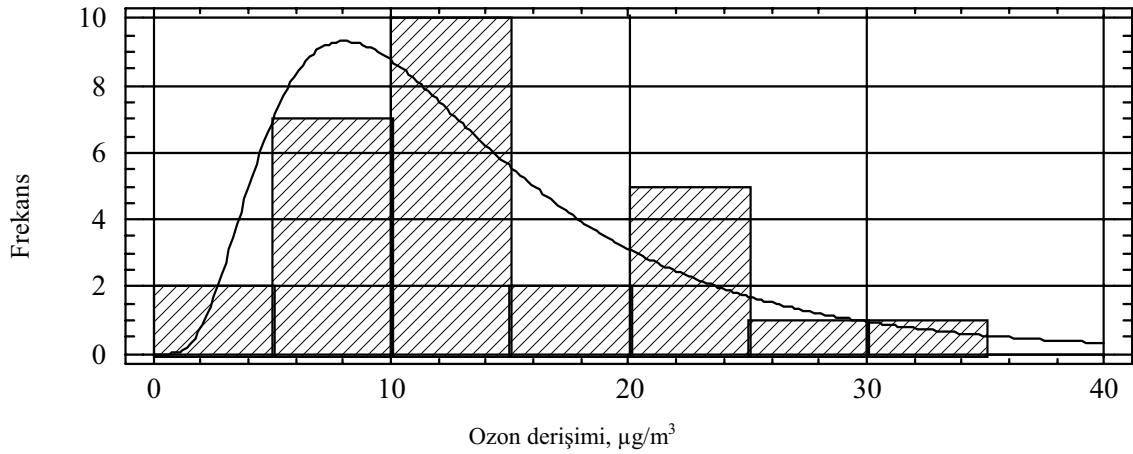
Şekil 7.11.c) Atatürk Bulvarı Ozon Frekans Dağılım Grafiği



Şekil 7.11.d) M. Kemal Atatürk Caddesi Ozon Frekans Dağılım Grafiği



Şekil 7.11.e) Tepebaşı Ozon Frekans Dağılım Grafiği



Şekil 7.11..f) Çifteler Caddesi Ozon Frekans Dağılım Grafiği

7.2.2. NO₂ ölçüm sonuçları

Bu çalışma kapsamında Bölüm 6.3’de belirtilen örnekleme noktalarında, 9 Ocak – 20 Ağustos 2004 tarihleri arasında bir haftalık ve 20 Ağustos – 15 Ekim 2004 tarihleri arasında iki haftalık periyotlarla cam pasif örnekleyciler kullanılarak atmosferik NO₂ ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen NO₂ derişim değerlerinin örnekleme noktasına ve zamana bağılı değişimleri Şekil 7.12’de gösterilmektedir.

Daha sonra plastik pasif örnekleycilerin geliştirilmesiyle 22 Ekim 2004 – 28 Mayıs 2005 tarihleri arasında bu örnekleyciler kullanılarak bir haftalık periyotlarla NO₂ örnekleme çalışmalarına devam edilmiştir. Bu döneme ait NO₂ derişim değerlerinin örnekleme noktasına ve zamana bağılı değişimleri Şekil 7.13’de verilmiştir.

NO₂’nin temel kaynağının trafik olmasından dolayı Şekil 7.12 ve 7.13’de de görüldüğü üzere, M. Kemal Atatürk Caddesi ve Çifteler Caddesi olmak üzere özellikle trafiğin en yoğun olduğu noktalarda daha yüksek NO₂ seviyeleri ölçülürken, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu ve Üniversite Evleri gibi şehir merkezinden uzak ve trafik yoğunluğunun daha az olduğu noktalarda ise oldukça düşük NO₂ derişim değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, kış sezonunda tüm örnekleme noktalarında daha yüksek NO₂ seviyeleri gözlenirken, yaz sezonunun başlamasıyla birlikte trafiğin azalması ve atmosferde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlara bağılı olarak NO₂ seviyelerinde düşüş gözlenmiştir. Çalışma boyunca elde edilen haftalık ve aylık tüm ölçüm verileri Ek 3-5’de verilmiştir.

7.2.3. Ozon ölçüm sonuçları

Tüm örnekleme noktalarında plastik pasif örnekleyciler kullanılarak elde edilen 6 Kasım 2004 – 28 Mayıs 2005 tarihlerine ait ozon derişimleri Şekil 7.14’de gösterilmektedir. Şekil 7.14’den de görüldüğü üzere, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampusu ve Üniversite Evleri gibi şehir merkezinden uzak noktalarda yüksek ozon seviyeleri gözlenirken, Atatürk Caddesi, Çifteler Caddesi gibi şehir merkezindeki noktalarda elde edilen ozon seviyeleri daha düşüktür.

Şehir merkezinde gözlenen düşük ozon seviyeleri, bu noktalardaki yüksek NO₂ seviyeleri ile ilişkilidir. Ayrıca, ozon oluşumu için belli bir süre gerektiğinden, özellikle şehir merkezinde trafik v.b kaynaklardan ortaya çıkan öncül bileşenlerin şehrin dış bölgelerine taşınımı esnasında ozon oluşumu gerçekleşmekte ve bu durum şehirden uzak noktalarda daha yüksek ozon seviyelerinin gözlenmesine neden olmaktadır [23].

Bilindiği gibi, güneş ışığı ozonun oluşumunda önemli bir faktör olduğundan, Nisan-Eylül ayları arası “ozon mevsimi” olarak adlandırılmaktadır. Ancak, 2005 yılı mevsim koşullarından dolayı ozon mevsimi erken (Şubat ayından itibaren) başlamıştır ve buna bağlı olarak da özellikle Şubat ayından itibaren ozon seviyelerinde artış gözlenmiştir. Çalışma boyunca elde edilen haftalık ve aylık tüm ölçüm verileri Ek 6-7’de yer almaktadır.

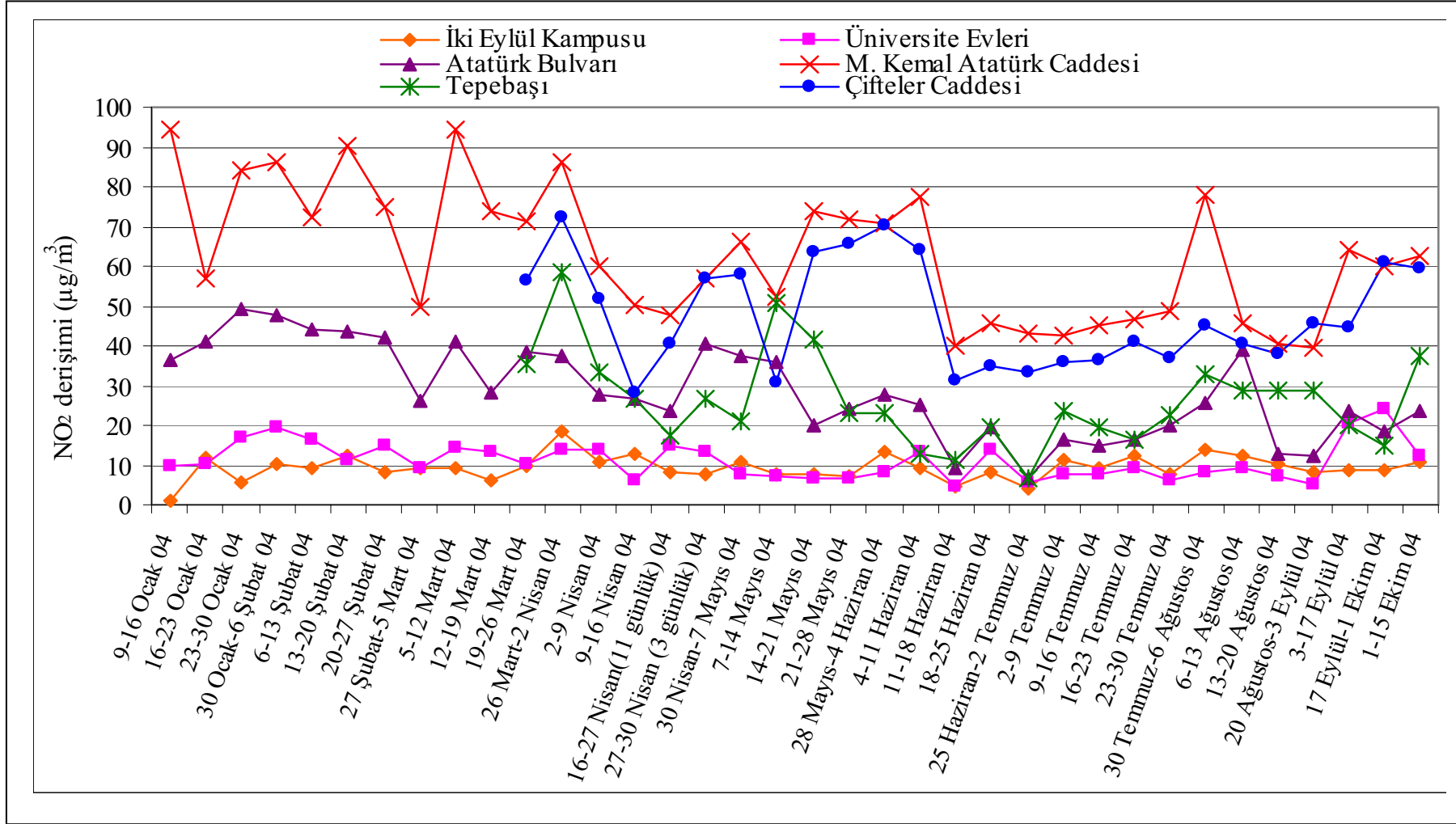
7.2.4. Çalışma alanında NO₂ ve ozon derişimlerinin mevsimsel ve coğrafi dağılımları

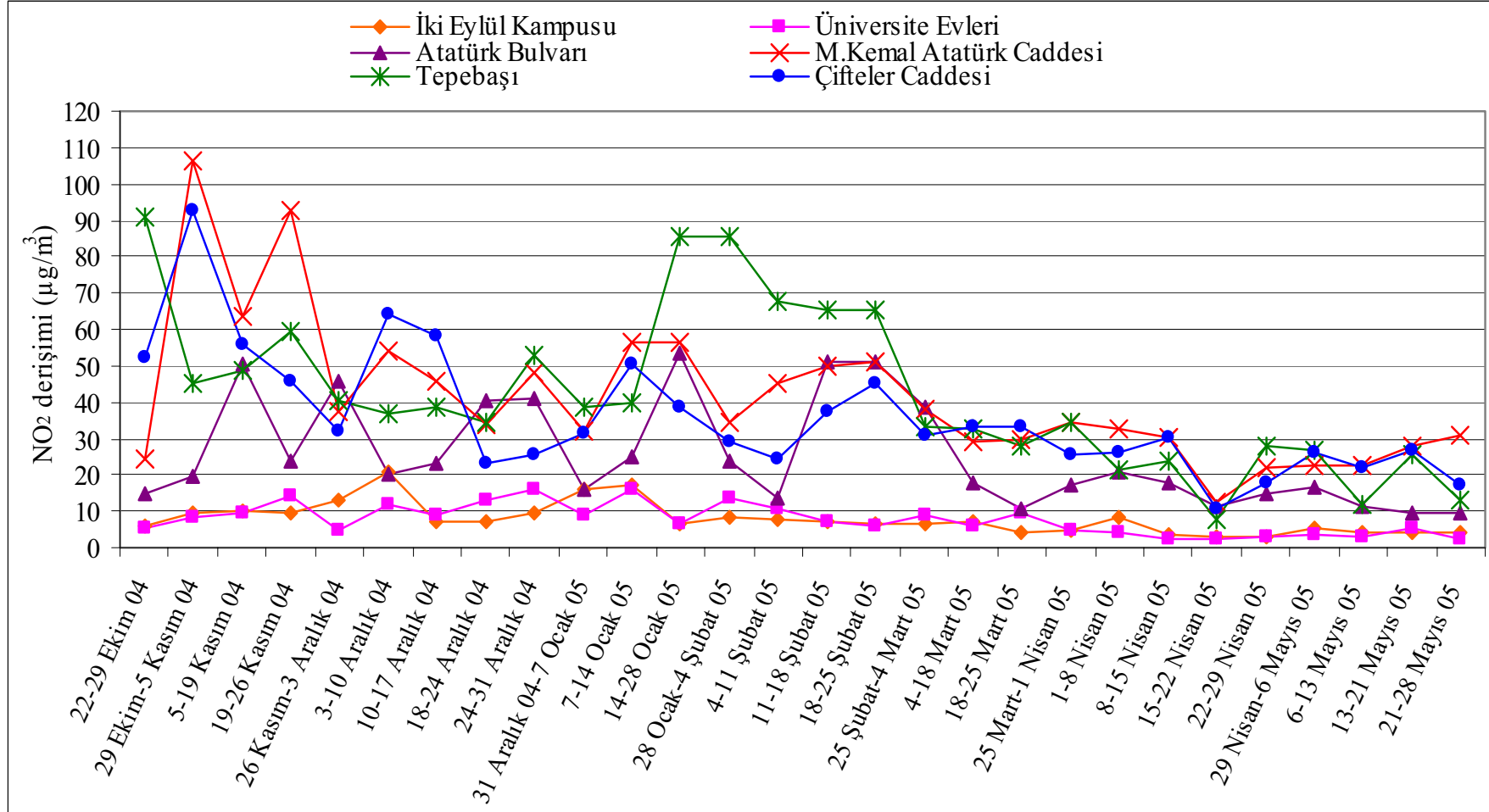
ArcGIS haritalandırma programı kullanılarak tüm örnekleme noktaları için elde edilen mevsimsel NO₂ ve ozon derişim dağılımları Şekil 7.15 ve Şekil 7.16’da gösterilmiştir.

7.2.5. Çalışma alanında NO₂ ve ozon seviyeleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi

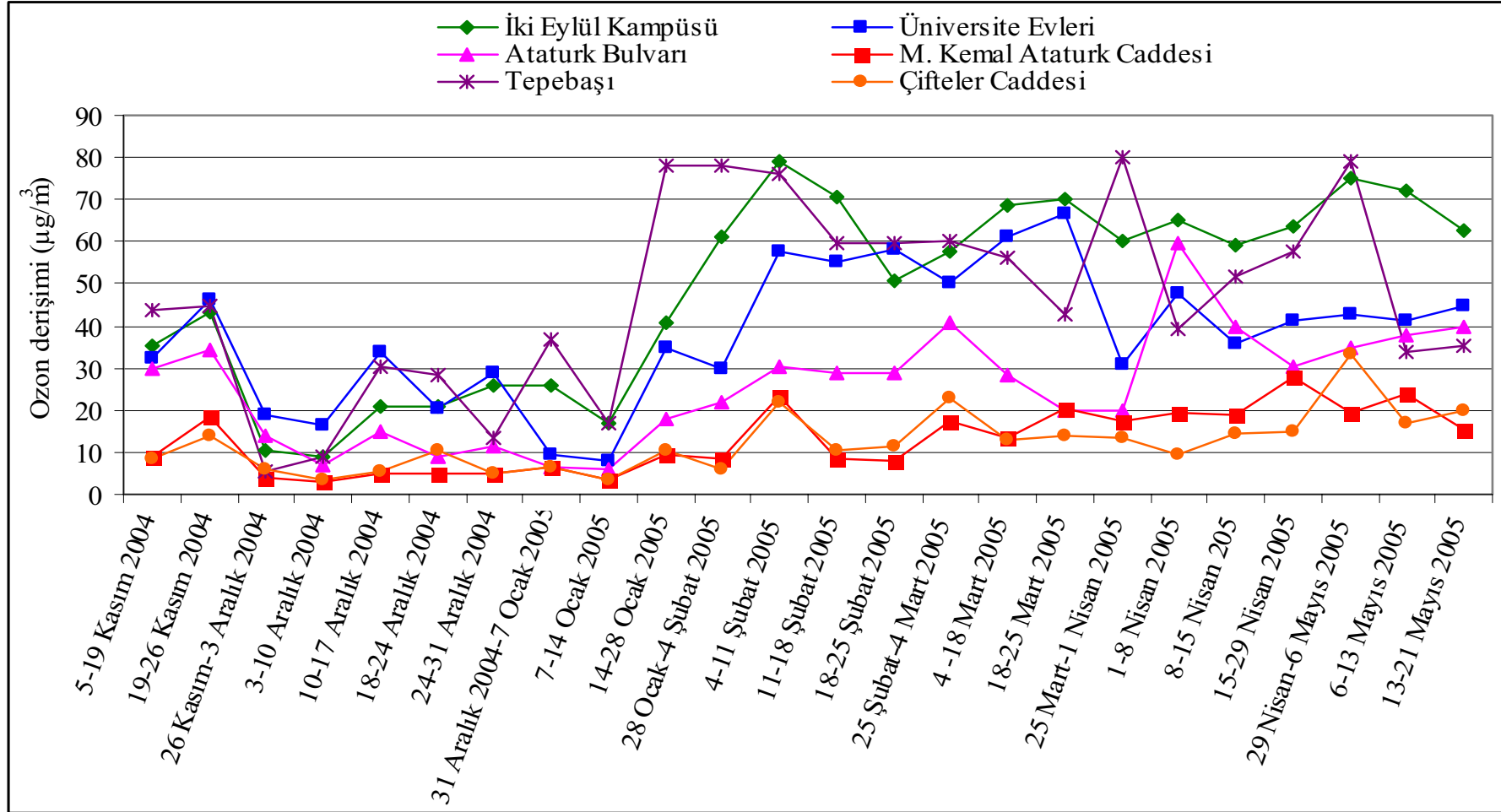
Bölüm 7.2.2’de de bahsedildiği gibi, atmosferik NO₂ ve ozon seviyeleri arasında ters yönde bir ilişki söz konusudur. Şehir merkezindeki düşük ozon seviyeleri yüksek NO₂ seviyeleri ile ilişkilidir. Bu durum, trafik kaynaklı NO gazının atmosferdeki ozon ile reaksiyona girerek NO₂ oluşumuna neden olması ve dolayısıyla ozonu tüketmesinden kaynaklanmaktadır [23].

Her bir örnekleme noktası için NO₂ ve ozon seviyeleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler Şekil 7.17’de verilmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi, kent merkezinde yüksek NO₂ ve düşük ozon seviyelerine rastlanırken, kent merkezinden uzak bölgelerde ise tam tersi durumun gözlenmesi, bu çalışmada elde edilen verilerle de doğrulanmıştır.

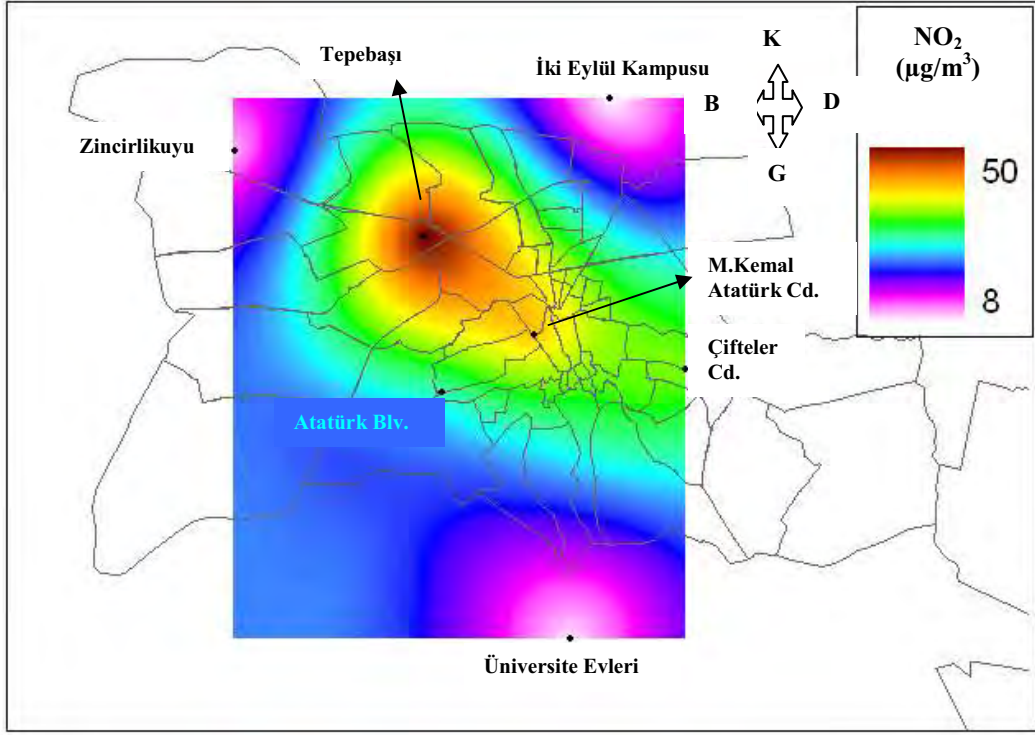
Şekil 7.12. 9 Ocak – 15 Ekim 2004 Eskişehir İli NO₂ Ölçüm Sonuçları



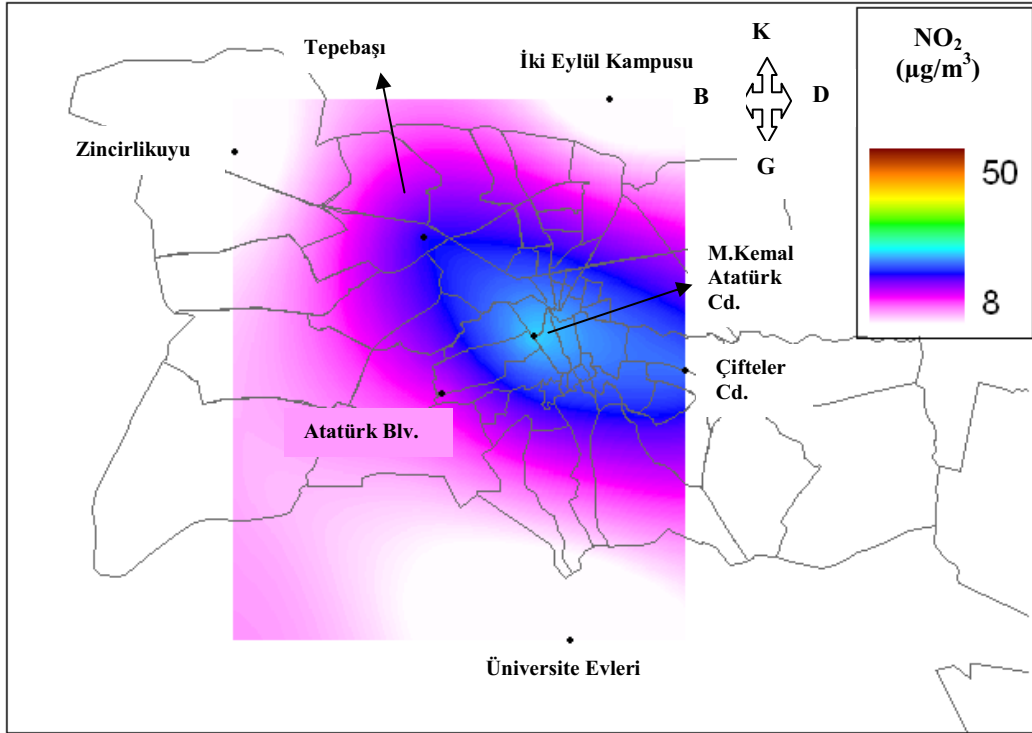
Şekil 7.13. 22 Ekim 2004–28 Mayıs 2005 Eskişehir İli NO₂ Ölçüm Sonuçları



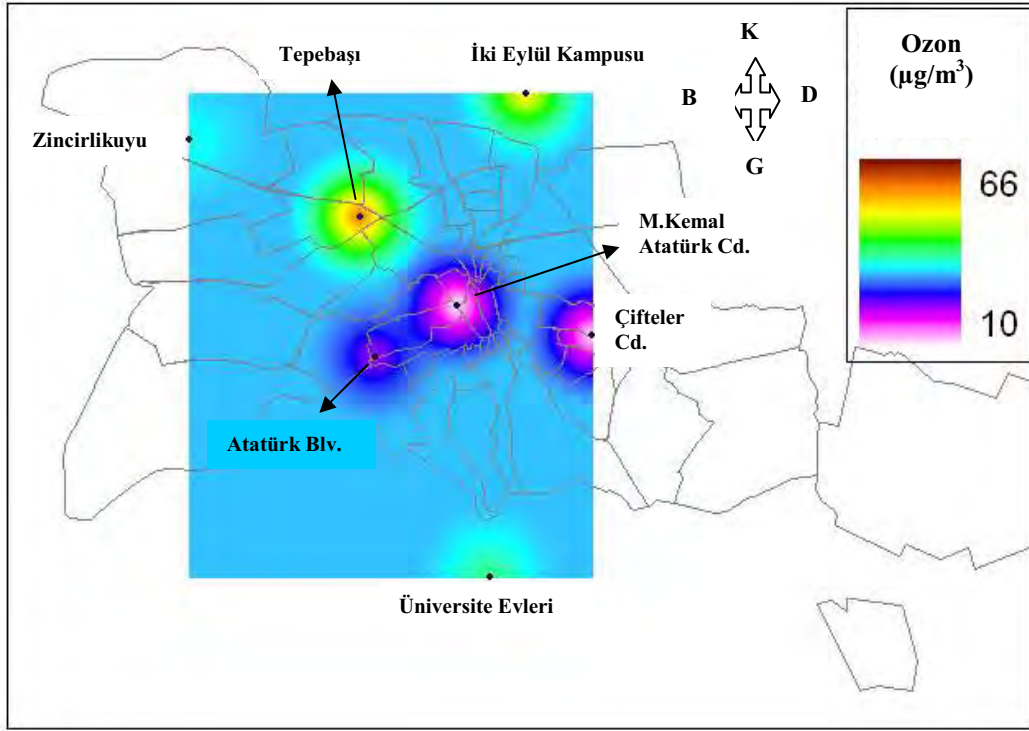
Şekil 7.14. 6 Kasım 2004 – 28 Mayıs 2005 Eskişehir ili Ozon Ölçüm Sonuçları



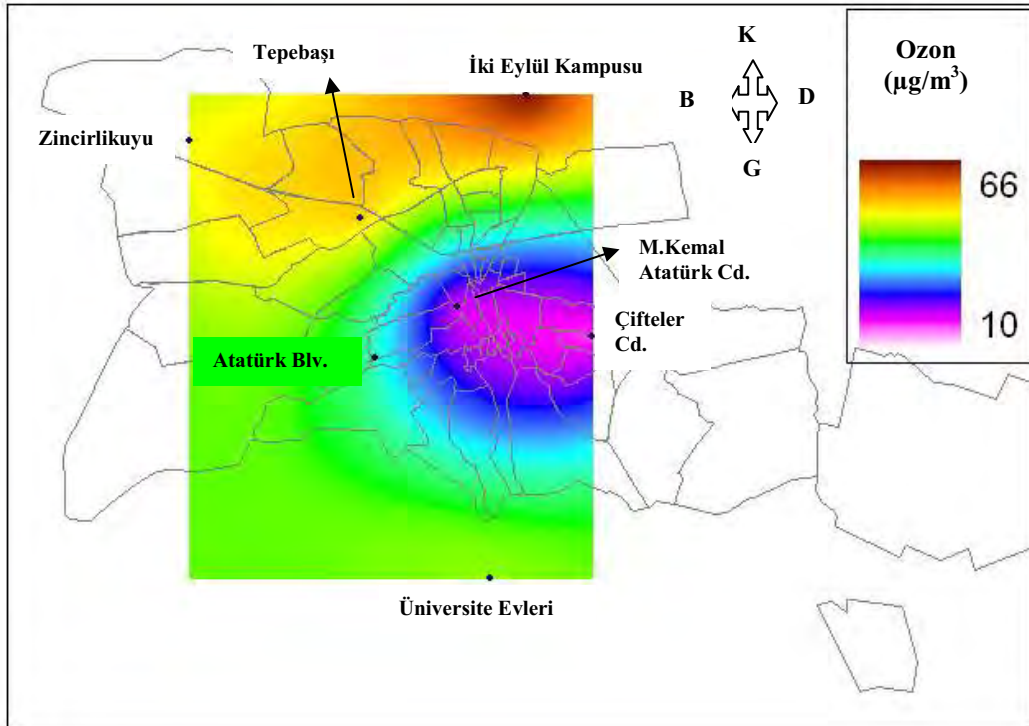
Şekil 7.15. a) 2004 Yılı Kış Dönemi Ortalama NO₂ Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı



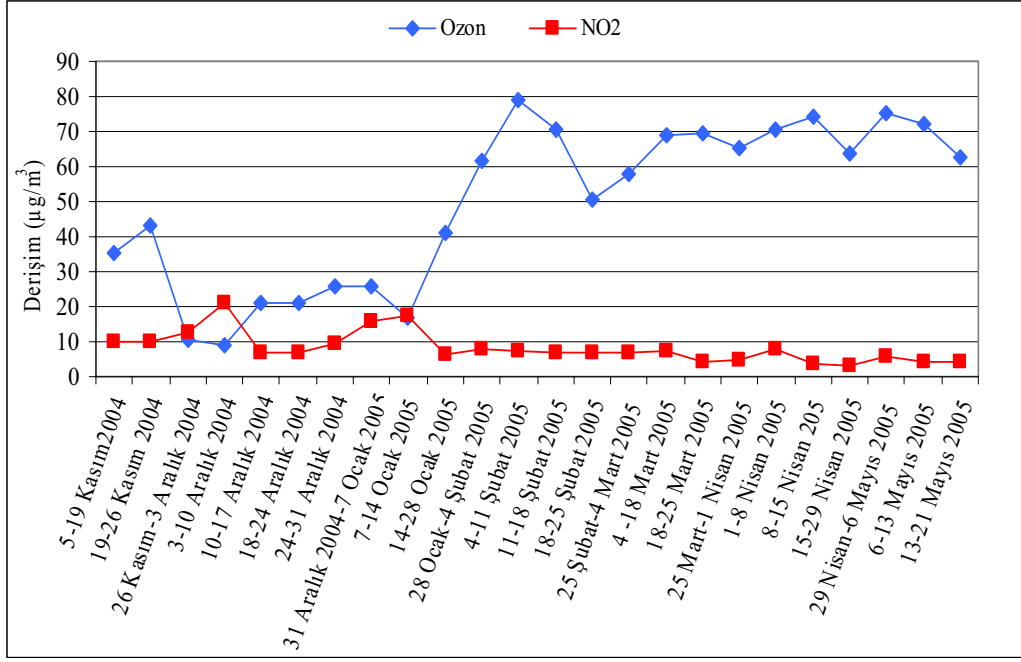
Şekil 7.15. b) 2004 Yılı Yaz Dönemi Ortalama NO₂ Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı



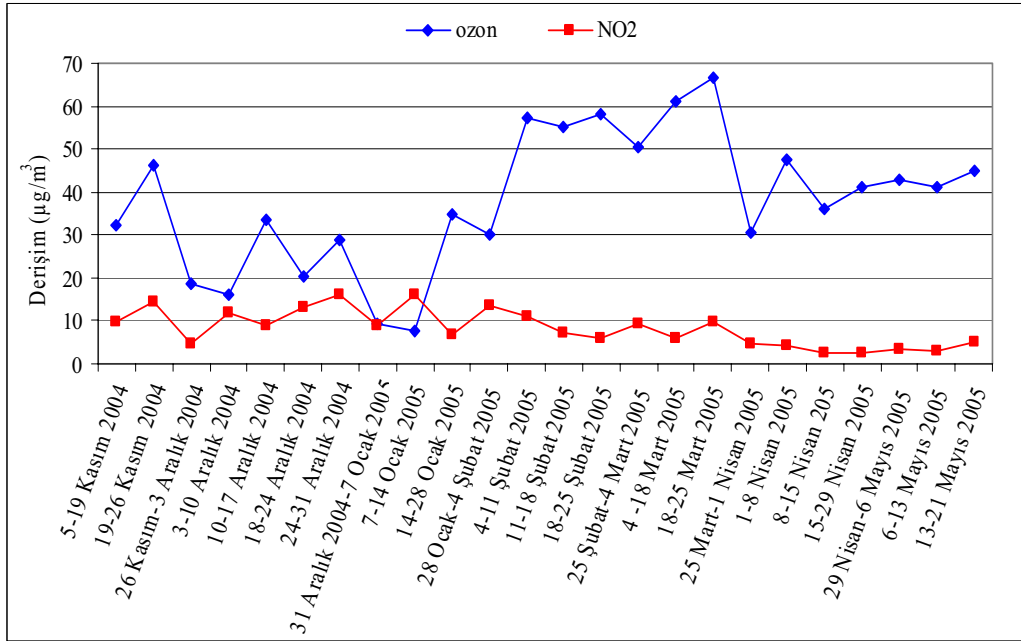
Şekil 7.16. a) Kasım-Şubat 2005 Ortalama Ozon Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı



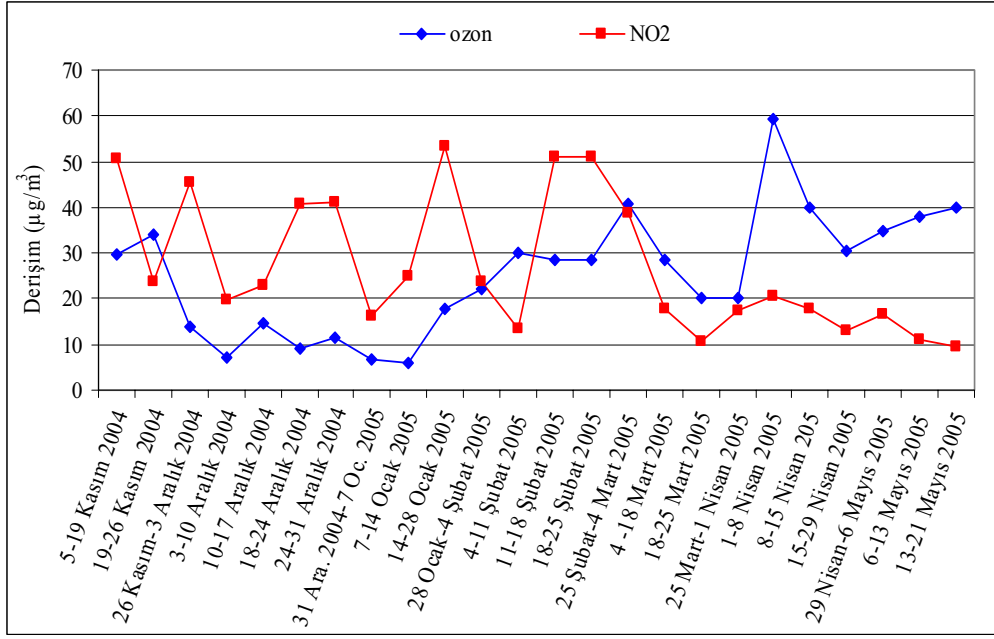
Şekil 7.16. b) Şubat-Haziran 2005 Ortalama Ozon Derişimlerinin Coğrafi Dağılımı



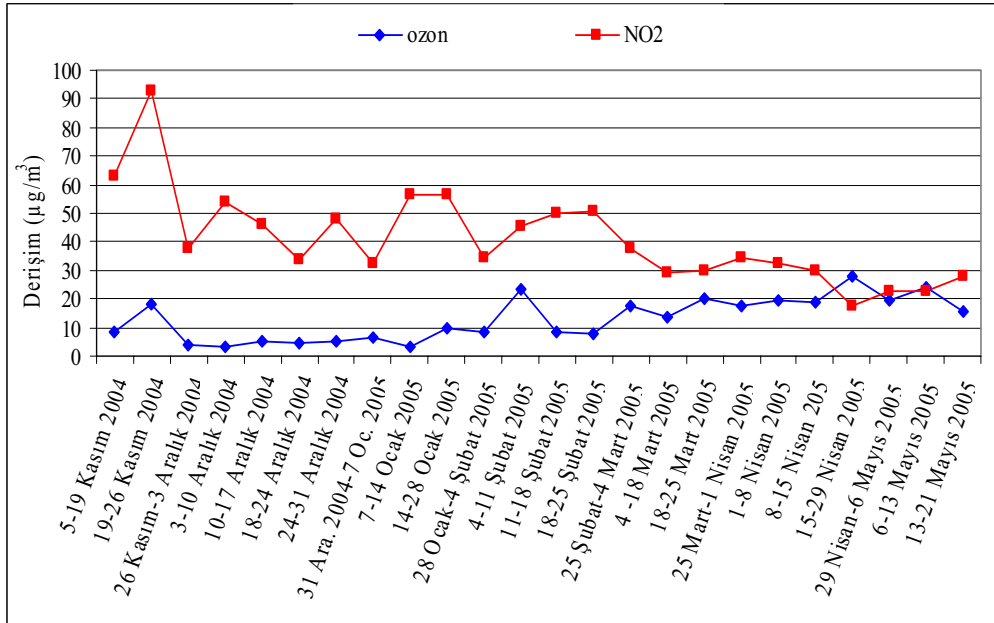
Şekil 7.17. a) Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsü NO₂-Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki



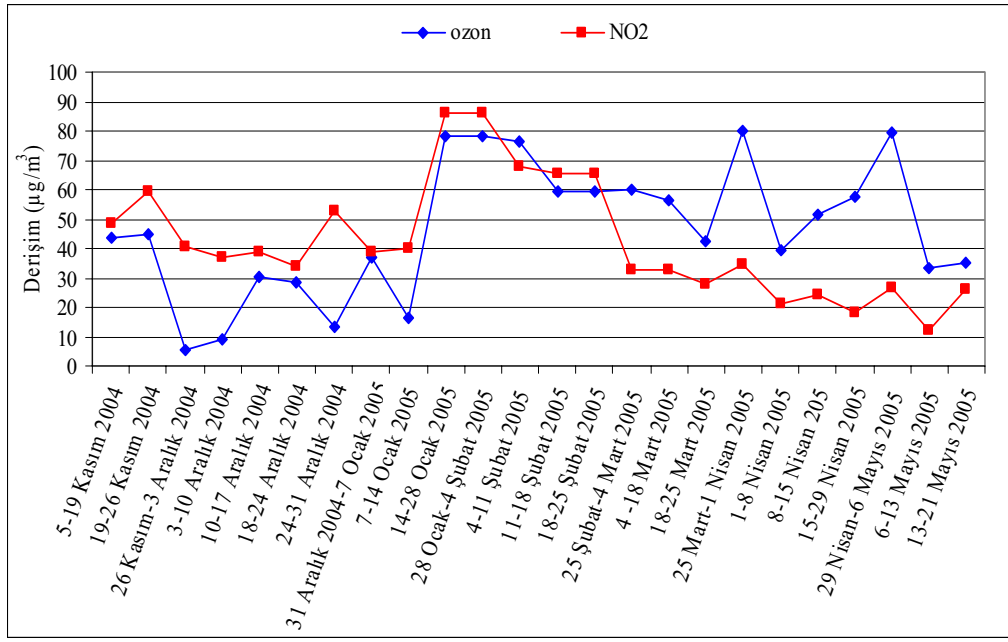
Şekil 7.17. b) Üniversite Evleri NO₂-Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki



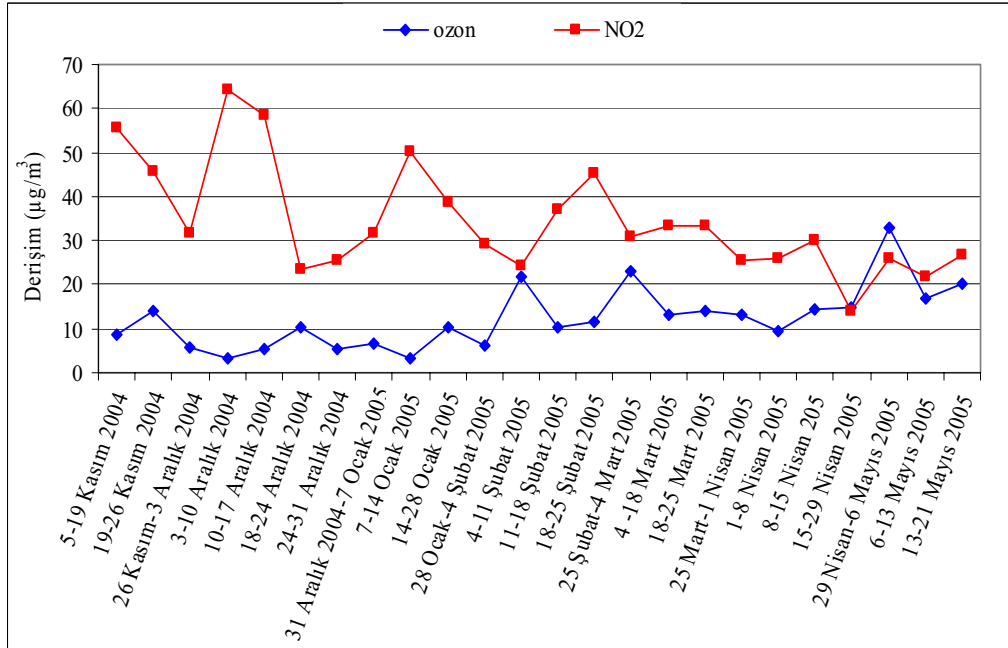
Şekil 7.17. c) Atatürk Bulvarı NO₂-Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki



Şekil 7.17. d) M. Kemal Atatürk Caddesi NO₂-Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki



Şekil 7.17. e) Tepebaşı NO₂-Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki



Şekil 7.17. f) Çifteler Caddesi NO₂-Ozon Seviyeleri Arasındaki İlişki

8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, atmosferik NO₂ ve ozon bileşenlerinin pasif örnekleyiciler kullanılarak monitorlanması hedeflenmiş ve bu amaca yönelik olarak yeni pasif örnekleyiciler (cam ve plastik) geliştirilmiştir.

Geliştirilen pasif örnekleyicilerin validasyon ve performans değerlendirme çalışmalarının gerçekleştirilmesi, bu çalışmanın diğer bir amacıdır. Validasyon çalışmaları kapsamında ele alınan parametreler ve değerlendirme sonuçlarının verildiği Çizelge 8.1'den de görüleceği gibi, örnekleyici performanslarının oldukça iyi olduğu anlaşılmaktadır. Örnekleyicilerin kendi aralarında ve satın alınan Gradko pasif örnekleyiciler ile gerçekleştirilen performans değerlendirme çalışmaları ile de uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

Ancak, çalışmanın bütünlük kazanabilmesi için atmosferik örnekleme koşullarında gerçekleştirilen validasyona yönelik çalışmalara ilave olarak,

- 1) Laboratuvar koşullarında, kontrollü deney ortamında rüzgar hızı, nem, sıcaklık ve diğer kirletici bileşen etkilerinin dikkate alınacağı örnekleyici performans testlerinin gerçekleştirilmesi,
- 2) Laboratuvar ve gerçek saha koşullarında belirsizlik hesaplamalarının yapılması,
- 3) Örnekleyicilerin örnekleme öncesi ve sonrası raf ömürlerinin belirlenmesi,
- 4) Minimum dedeksiyon limitinin yanı sıra maksimum örnekleme kapasitelerinin belirlenmesi

gerekmektedir. Ayrıca, performansı etkileyen parametreler kapsamında,

- 5) İmpregnasyonda kullanılan filtre kağıtlarının temizleme proseslerinin kör değerlerine etkisinin incelenmesi,
- 6) Örnekleyici malzemesinin örnekleyici performansına etkisinin ve olası girişimlerin belirlenmesi,
- 7) Örnekleyici geometrisinin, difüzyon yolu uzunluğunun ve tutma ortamının örnekleyici performansına etkisinin incelenmesi de

gerekli görülmektedir.

Çizelge 8.1. Pasif Örnekleyicilerin Validasyon Çalışmaları Kapsamında Ele Alınan Parametreler ve Değerlendirmeleri

Parametre	NO ₂		Ozon		
	Değerlendirme		Olmaması İstenen	Değerlendirme	Olmaması İstenen
	Cam örnekleyiciler	Plastik örnekleyiciler			
Tekrarlanabilirlik	% 8,75	% 10,54	< % 15*	% 12,44	< % 15*
Doğruluk	% 8,48	-	< % 30*	% 12,47	< % 30*
Örnekleme hızı (mL/dakika)	2,54±0,26 (deneysel)	-	2,43±0,05 (teorik)	9,95±1,18 (deneysel)	10,32±0,28 (teorik)
Örnekleme süresi	-	<ul style="list-style-type: none"> Dört adet 1 haftalık ortalama değer, bir aylık NO₂ derişim değerine oranı 1,19±0,39 İki adet 2 haftalık ortalama değer, bir aylık NO₂ derişim değerine oranı 1,05±0,35 	Dört haftalık örnekleme periyotları daha kısa süreli örnekleme periyotları ile uyumlu sonuçlar vermelidir	<ul style="list-style-type: none"> Dört adet 1 haftalık ortalama değer, bir aylık NO₂ derişim değerine oranı 0,98±0,13 İki adet 2 haftalık ortalama değer, bir aylık NO₂ derişim değerine oranı 0,98±0,21 	Dört haftalık örnekleme periyotları daha kısa süreli örnekleme periyotları ile uyumlu sonuçlar vermelidir
Kör (blank) değeri	0,06±0,02 µg NO ₂ ⁻	0,03±0,02 µg NO ₂ ⁻	-	1,19±0,12 µg NO ₃ ⁻	-
Minimum dedeksiyon limiti (µg/m³) (1haftalık)	1,99	0,49	-	2,42	-

* Avrupa Birliği Kardeş Direktifleri Tarafından Aşılmaması İstenen Değer

Bu çalışma kapsamında geliştirilen ve validasyon çalışmaları yapılan pasif örnekleyiciler, Eskişehir’de NO₂ ve ozon derişimlerinin zamana ve mekana bağlı olarak monitorlanması için uzun süredir başarıyla kullanılmaktadır. Monitorlama sonuçlarına bakıldığında genel olarak, kış sezonunda (Eylül-Nisan) yüksek NO₂ ve düşük ozon derişimleri gözlenirken, yaz sezonunun başlamasıyla (Nisan-Eylül) NO₂ derişimlerinde düşüş, ozon derişimlerinde ise artış görülmüştür. Haftalık NO₂ ve ozon derişim değerlerinin sırasıyla 2–106,05 µg/m³ ve 3,21–78,84 µg/m³ arasında değiştii gözlenmiştir. Ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, HKKY’de NO₂ için verilen 100 µg/m³’lük sınır değerinin çalışma süresince sadece bir örnekleme periyodunda aşıldığı, saatlik ozon analizörü sonuçları dikkate alındığında ise, ozon için verilen 240 µg/m³ saatlik sınır değerinin çalışma süresince aşılmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca, sekiz saatlik ortalama değerler dikkate alındığında, WHO ve EPA tarafından ozon için belirlenen sekiz saatlik sınır değerlerin de (120 ve 160 µg/m³) çalışma süresince aşılmadığı görülmüştür.

Ölçüm sonuçları İstanbul ve Ankara’da elde edilen ölçüm verileri ile karşılaştırıldığında, yıllık ortalama NO₂ derişim değerlerinin Eskişehir’de yaklaşık 33 µg/m³, Ankara’da 40 µg/m³ ve İstanbul’daki aylık ortalama derişim seviyelerinin ise 60-80 µg/m³ civarında olduğu görülmüştür. Kış sezonu ozon derişim ortalamasının Eskişehir’de 30 µg/m³, Ankara’da ise 20 µg/m³ civarında olduğu anlaşılmıştır.

Toplu taşıma hizmetinin (ESTRAM) Aralık 2004’den itibaren hizmete başlaması ile tüm örnekleme noktalarında NO₂ seviyelerinde belli oranlarda (% 30–50) düşüş gözlenmiştir. Bu durum, Eskişehir NO₂ kirliliğinin % 62’sinden sorumlu olduğu bilinen trafiğin yeniden düzenlenmesi ve özellikle eski otobüslerin trafikten kaldırılması ile bağdaştırılmıştır.

Şehir merkezinde yüksek NO₂ ve düşük ozon seviyeleri gözlenirken, şehir merkezinden uzak bölgelerde ise bu durumun tersi söz konusudur. Bunun nedenlerinden bir tanesi, şehir merkezindeki düşük ozon seviyeleri yüksek NO₂ seviyeleri ile ilişkilidir. Bu durum, trafik kaynaklı NO gazının atmosferik ozon ile reaksiyona girerek NO₂ oluşumuna neden olması ve dolayısıyla ozonu tüketmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir neden ise, ozon oluşumu için belli bir sürenin gerekmesidir. Böylelikle, özellikle şehir merkezinde trafik v.b

kaynaklardan ortaya çıkan ozon öncül bileşenlerinin hava hareketleri şehrin dış bölgelerine taşınımı süresince ozon oluşumu gerçekleşmekte ve bu durum şehirden uzak noktalarda daha yüksek ozon seviyelerinin gözlenmesine neden olmaktadır.

Bilindiği gibi, ozon derişimi mevsimlere bağı olarak değişim göstermekte ve yüksek derişim seviyelerine ozon mevsimi olarak bilinen Nisan-Eylül döneminde rastlanmaktadır. Bu nedenle, ozon derişiminin ölçülmesine devam edilmesi, özellikle yaz aylarında gözlenmesi muhtemel maksimum derişimlerin tespit edilmesi açısından önemlidir.

Ayrıca, örnekleyici sayısı artırılarak çalışma alanında daha fazla sayıda noktada yaz ve kış dönemlerinde 1'er ay süreyle monitorlama yapılması, kirleticilerin coğrafi dağılımlarının daha doğru olarak belirlenmesi açısından gerekli olacaktır.

Türkiye'de, pasif örnekleme metoduyla gerçekleştirilen az sayıdaki hava kalitesi ölçüm çalışması, hazır olarak satın alınan pasif örnekleyiciler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada kullanılan pasif örnekleyiciler ise, boyutları, malzemesi v.b. özellikleri belirlenerek laboratuvarlarımızda geliştirilmiş ve üniversite atölyelerinde yaptırılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Bu açıdan ele alındığında, bu çalışma, bilimsel katkısının yanı sıra, hazır satılan pasif örnekleyicilere oranla çok düşük bir maliyetle monitorlama çalışmalarının gerçekleştirilmesine olanak sağlaması açısından da ayrı bir öneme sahiptir.

Ocak 2004-Haziran 2005 tarihleri arasında haftalık periyotlarla altı örnekleme noktasının her birine dört adet örnekleyici yerleştirilerek monitorlamanın gerçekleştirilmesi durumunda, söz konusu periyot içerisinde NO₂ ve ozon için monitorlama maliyeti toplam 1000 YTL (NO₂ için 500 YTL, ozon için 500 YTL olmak üzere) olarak hesaplanmıştır. Söz konusu monitorlama çalışmasının piyasada bulunan en ucuz örnekleyici olan Gradko pasif örnekleyiciler kullanılarak gerçekleştirilmesi durumunda ise, NO₂ monitorlaması için 22.000 YTL ve ozon monitorlaması için 39.000 YTL'lik harcama yapılması gerekecektir. Bu durum göz önüne alındığında, bu çalışma kapsamında, Gradko pasif örnekleyicilerle monitorlama yapılmasına kıyasla NO₂ için 1/40, ozon için ise 1/80 oranında daha ucuz bir maliyetle monitorlama yapıldığı anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] LÖUBLÖD, G., PALMGREN, F., AALST, R., ALLEGRINI, I., BAUMAN, R., DERAUONE, A., EDWARDS, L., FIALA, I., HAUER, A., HAWKINS, M., LAHTINEN, T., LEEUWEN, R., NILSSON, M., POHJOLA, V., SAEGER, E. ve DE SANTIS, F., *Position Paper on Air Quality. Nitrogen Dioxide*, European Commission Directorate (1997).
- [2] www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc188.htm
- [3] <http://chem-faculty.ucsd.edu/trogler/CurrentNitroWeb/Section2/section3.shtm>
- [4] BOŞGELMEZ, A., PASLI, N., BOŞGELMEZ, İ.İ., SAVAŞÇI, S. ve KAYNAŞ, S., *Ekoloji I*, Ankara, Türkiye (2000).
- [5] SEINFELD, J.H ve PANDIS S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley&Sons, Inc., USA (1998).
- [6] <http://www.atmosphere.mpg.de/enid/kz.html>
- [7] www.epa.gov/air/urbanair/nox/what.html
- [8] [wbln0018.worldbank.org/essd/essd.nsf/GlobalView/PPAH/\\$File/39_noxid.pdf](http://wbln0018.worldbank.org/essd/essd.nsf/GlobalView/PPAH/$File/39_noxid.pdf)
- [9] www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/193nox.html
- [10] TIRIS, M., KALAFATOĞLU, E. ve OKUTAN H., *Hava Kirliliği Kaynakları ve Kontrolü*, Tübitak-Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Gebze-Kocaeli, Türkiye (1993).
- [11] NIELSEN, T., PILEGARD, K., EGELOV, A.H., GRANBY, K., HUMMELSHOJ, P., JENSEN, N.O. ve SHOV, H., *Atmospheric Nitrogen Compounds: Occurance, Composition and Deposition* (1999).
- [12] www.biltek.tubitak.gov.tr/cocuk/02/ocak/asityagmuru.pdf
- [13] www16.brinkster.com/yesilbiga/tsantraller.asp
- [14] www.die.gov.tr/TURKISH/SONIST/CEVRE/030599.html
- [15] <http://www.epa.gov/air/airtrends/pdfs/2003ozonereport.pdf>
- [16] http://themes.eea.eu.int/Sectors_and_activities/transport/indicators/consequences/TERM03_2001/Emissions_of_air_pollutants_TERM_2001.doc.pdf
- [17] Türk Çevre Mevzuatı, H.K.K.Y., Türkiye Çevre Vakfı Yayını (1999).
- [18] www.worldbank.org/html/fpd/em/power/standards/airqstd.stm
- [19] DÖĞEROĞLU, T., Air Pollution in Turkey, I.Barnes (ed), *Global Atmospheric Change and its Impact on Regional Air Quality*, 183-188, Kluwer Academic Publishers, Printed in the Netherlands (2002).

- [20] www.atmosphere.mpg.de/enid/ky.html
- [21] İNCECİK, S., *Hava Kirliliği*, İTÜ, Türkiye (1994).
- [22] www.stat.ohio-state.edu/~sses/collab_ozone_distr_background.php
- [23] Ad-Hoc Working Group on Ozone Directive and Reduction Strategy Development, *Ozone Position Paper*, European Communities (1999).
- [24] www-das.uwyo.edu/~geerts/cwx/notes/chap01/ozone_update.html
- [25] www.reports.eea.eu.int/92-9157-202-0/en/3.4.pdf
- [26] www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg3/366.htm
- [27] www.cmdl.noaa.gov/ozwv/dobson/papers/wmobro/radiative.html
- [28] www.ijc.org/php/publications/html/progress25/chap5.html
- [29] *ASTM D 2912 Standard Test Method for Oxidant Content of the Atmosphere (Neutral KI)*, Annual Books of ASTM Standards, American Society for Testing Materials, 99-104 (1985)
- [30] www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session4/27/monitored.htm
- [31] www.passam.ch/Publications/Nr7_Taiwan.pdf
- [32] [//reports.eea.eu.int/TEC11a/en/page005.html](http://reports.eea.eu.int/TEC11a/en/page005.html)
- [33] GORECKI, T. ve NAMIESNIK, J., *Passive Sampling*, trends in analytical chemistry, **21(4)**, 276-291 (2002).
- [34] KRUPA, S.V. ve LEGGE, A.H., *Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective*, Environmental Pollution, **107**, 31-45 (2000).
- [35] www.safetyline.wa.gov.au/institute/level2/course16/lecture47/147_06.asp.
- [36] HARPER, M. ve PURNELL, C.J., *Diffusive Sampling-A Review*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **48(3)**, 214-218 (1987).
- [37] DETIMMERMAN, F., GERBOLES, M., AMANTINI, L. ve DE SAEGER, E. *Validation of Radiello Diffusive Sampler for Monitoring Ozone in Ambient Air*, EUR 19594 EN, European Commission Joint Research Centre, Environment Institute, Italy (2000).
- [38] PLAISANCE, H., *Response of a Palmes tube at various fluctuations of concentration in ambient air*, Atmospheric Environment, **38**, 6115-6120 (2004).
- [39] ROSE, V.E. ve PERKINS, J.L., *Passive dosimetry-state of the art review*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **43(8)**, 605-621 (1982).
- [40] PALMES, E.D. ve GUNNISON, A.F., *Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **34**, 78-81 (1973).

- [41] Position paper on their environmental potential and the need for further research (technical report), *The Use of Diffusive Samplers for Monitoring of Ambient Air*, Pure&Appl. Chem., **65(8)**, 1859-1874 (1993).
- [42] POSNER, J.C. ve MOORE, G., *A Thermodynamic treatment of Passive Monitors*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **46(5)**, 277-285 (1985).
- [43] COX, R.M., *The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies*, Environmental Pollution, **126**, 301-311 (2003).
- [44] YANAGISAWA, Y. ve NISHIMURA, H., *A Badge-Type Personal Sampler For Measurement of Personal Exposure to NO₂ and NO In Ambient Air*, Environmental International, **8**, 235-242 (1982).
- [45] CADOFF, B.C. ve HODGESON, J., *Passive Sampler for Ambient Levels of Nitrogen Dioxide*, Anal. Chem., **55**, 2083-2085 (1983).
- [46] HANGARTNER, M., BURRI, P. ve MONN, C., *Passive sampling of nitrogen dioxide, sulfur dioxide and ozone in ambient air*, Proceedings of the 8th World Clean Air Congress, Man and His Ecosystem, **3**, 681-686 (1989).
- [47] KROCHMAL, D. ve KALINA, A., *Measurements of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide Concentrations in Urban and Rural Areas of Poland Using A Passive Sampling Method*, Environmental Pollution, **96**, 401-407 (1997).
- [48] VAN REEUWIJK, H.V., FISCHER, P.H., HARSSEMA, H., BRIGGS, D.J., SMALLBONE, K. ve LEBRET, E., *Field Comparison of Two NO₂ Passive Samplers to Assess Spatial Variation*, Environmental Monitoring and Assessment, **50**, 37-51 (1998).
- [49] GLASIUS, M., CARLSEN, M.F., HANSEN, T.S. ve LOHSE, C., *Measurements of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tubes*, Atmospheric Environment, **33**, 1177-1185 (1999).
- [50] HEAL, M.R., O'DONOGHUE, M.A. ve CAPE, J.N., *Overestimation of urban nitrogen dioxide by passive diffusion tubes: a comparative exposure and model study*, Atmospheric Environment, **33**, 513-524 (1999).
- [51] MULIK, J.D., LEWIS, R.G. ve MCCLENNY, W.A., *Modification of a High-Efficiency Passive Sampler To Determine Nitrogen Dioxide or Formaldehyde in Air*, Anal.Chem., **61**, 187-189 (1989).

- [52] SICKLES, J.E., GROHSE, P.M., HODSON, L.L., SALMONS, C.A., COX, K.W., TURNER, A.R. ve ESTES, E.D., *Development of a Method for the Sampling and Analysis of Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide from Ambient Air*, Anal. Chem., **62**, 338-346 (1990).
- [53] DE SANTIS F., ALLEGRINI, I., FAZIO, M.C., PASELLA, D. ve PIREDDA, R., *Development of a passive sampling technique for the determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in ambient air*, Analytica Chimica Acta, **346**, 127-134 (1997).
- [54] KROCHMAL, D. ve KALINA A., *A Method of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide Determination in Ambient Air by Use of Passive Samplers and Ion Chromatography*, Atmospheric Environment, **31**, 3473-3479 (1997).
- [55] KASPER-GIEBL, A. ve PUXBAUM, H. *Deposition of particulate matter in diffusion tube samplers for the determination of NO₂ and SO₂*, Atmospheric Environment, **33**, 1323-1326 (1999).
- [56] PLAISANCE, H., SAGNIER, I., SAISON, J.Y., GALLOO, J.C. ve GUILLERMO, R., *Performances and Application of a Passive Sampling Method for the Simultaneous Determination of Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide in Ambient Air*, Environmental Monitoring and Assessment, **79**, 301-305 (2002).
- [57] PLAISANCE, H., PIECHOCKI-MINGUY, A., GARCIA-FOUQUE, S. ve GALLOO, J.C., *Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube*, Atmospheric Environment, **38**, 573-580 (2004).
- [58] WARASHINA, M., TANAKA, M., TSUJINO, Y., MIZOGUCHI, T., HATAKEYAMA, S. ve MAEDA, Y., *Atmospheric Concentrations of Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide in China and Korea Measured by Using The Improved Passive Sampling Method*, Water, air and Soil Pollution, **130**, 1505-1510 (2001).
- [59] AYERS, G.P., KEYWOOD, M.D., GILLETT, R., MANINS, P.C., MALFROY, H. ve BARDSLEY, T., *Validation of Passive Diffusion Samplers for SO₂ and NO₂*, Atmospheric Environment, **32**, 3587-3592 (1998).
- [60] FERM, M. ve SVANBERG, P.A., *Cost-Efficient Techniques For Urban and Background Measurements of SO₂ and NO₂*, Atmospheric Environment, **32**, 1377-1381 (1998).
- [61] DE SANTIS, F., DOGEROGLU, T., MENICHELLI, S., VAZZANA, C. ve ALLEGRINI, I., *The Use of a New Passive Sampler for Ozone and Nitrogen Oxides Monitoring in Ecological Effects Research*, The Scientific World, **1**, 475-482, (2001).

- [62] DE SANTIS, F., DOGEROGLU, T., FINO, A., MENICHELLI, S., VAZZANA, C. ve ALLEGRINI, I., *Laboratory development and field evaluation of a new diffusive sampler to collect nitrogen oxides in the ambient air*, Anal Bional Chem, **373**, 901-907, (2002).
- [63] CAMPBELL, G.W., COULING, S.B., DOWNING, C.E.H ve TOMKINSON, K., *Field and Laboratory Testing of Passive Samplers for Ambient Sulphur Dioxide and Ozone*, Air Pollution Research Report 41, Development of Analytical Techniques for Atmospheric Pollutants, Roma, April 13-15 (1992).
- [64] BERNARD, N.L., GERBER, M.J., ASTRE, C.M. ve SAINTOT, M.J., *Ozone Measurement with Passive Samplers: Validation and Use for Ozone Pollution Assessment in Montpellier, France*, Environ. Sci. Technol., **33**, 217-222 (1999).
- [65] HANGARTNER, M., BURRI, P. ve MONN, C., *Passive Sampling of Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Ozone in Ambient Air*, 8th World Air Congress, The Hague Holland (1989).
- [66] SURGI, M.R. ve HODGESON, J.A., 10,10'-Dimethyl-9,9'-biacridylene Impregnated Film Badge Dosimeters for Passive Ozone Sampling, Anal. Chem., **57**, 1737-1740 (1985).
- [67] COX, R.M. ve MALCOLM, W. *Passive Ozone Monitoring for Forest Health Assessment*, Water, Air and soil Pollution, **116**, 339-344 (1999).
- [68] BUFFONI, A., *Ozone and nitrogen dioxide measurements in the framework of the National Integrated Programme for the Control of Forest Ecosystems (CONECOFOR)*, J. Limnol., **61**, 69-76 (2002).
- [69] HUNOVA, I. ve BELAKOVA, S., *Ground-level Ozone Passive Monitoring in the Novohradske hory Mts., Vysoka site, the Czech Republic* (2003)
- [70] BYTNEROWICZ, A., MANNING, W.J., GROSJEAN, D., CHMIELEWSKI, W., DMUCHOWSKI, W., GRODZINSKA, K. ve GODZIK, B., *Detecting Ozone and Demonstrating Its Phytotoxicity in Forested Areas of Poland: A Pilot Study*, Environmental Pollution, **80**, 301-305 (1993).
- [71] SCHEEREN, B.A. ve ADEMA, E.H., *Monitoring ambient ozone with a passive measurement technique method, field results and strategy*, Water, Air and Soil Pollution, **91**, 335-350 (1996).
- [72] ZHOU, J. ve SMITH, S., *Measurement of Ozone Concentrations in Ambient Air Using a Badge-Type Passive Monitor*, Air & Waste Manage. Assoc., **47**, 697-703 (1997).

- [73] KOUTRAKIS, P., WOLFSON, J.M., BUNYAVIROCH, A., FROEHLICH, S.E., HIRANO, K. ve MULIK, J.D., *Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter*, Anal. Chem., **65**, 209-214 (1993).
- [74] TANG, H. ve LAU, T., *A New All Season Passive Sampling System for Monitoring Ozone in Air*, Environmental Monitoring and Assessment, **65**, 129-137 (2000).
- [75] DE SANTIS, F., VAZZANA, C., D'ANGELO, B., DÖĞEROĞLU, T., MENICHELLI, S. ve ALLEGRINI, I., *Validation and use of a new diffusive sampler for ozone assessment in the Lazio Region, Italy*, 10th International Conference Air Pollution 2002 Proceedings, 371-380, Segovia Spain (2002).
- [76] DE SANTIS, F., VAZZANA, C., MENICHELLI, S., ALLEGRINI, I. ve MORIMOTO, S., *Ozone monitoring in the polar troposphere using a new diffusive sampler*, Physics and Chemistry of the Earth, **28**, 1213-1216 (2003).
- [77] DE SANTIS, F., ZONA, D., BELLAGOTTI, R., VICHI, F., ve ALLEGRINI, I., *Ozone monitoring in a Mediterranean forest using diffusive and continuous sampling*, Anal Bioanal Chem, **380**, 818-823 (2004).
- [78] KRUPA, S., NOSAL, M. ve PETERSON, D.L., *Use of passive ambient ozone (O₃) samplers in vegetation effects assessment*, Environmental Pollution, **112**, 303-309 (2001).
- [79] HELALEH, M.I.H., NGUDI WALUYO, S., KORENAGA, T., TANAKA, K., *Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentration*, Talanta, **58**, 649-659 (2002).
- [80] BERTONI, G., TAPPA, R. ve ALLEGRINI, I., *Assessment of a new device for the monitoring of benzene and other volatile aromatic compounds in the atmosphere*, Annali di Chim., **90**, 249-263 (2000).
- [81] *Gradko NO₂ Analiz Föyü*, Ortam Havasındaki Azotdioksit Miktarının Pasif Örnekleme Tüpleri İle Tayinine Yönelik Tüp Hazırlama ve Analizleme Üzerine Eğitim, Nancy, Fransa (2003).
- [82] *ASTM D 1607 Standard Test Method for Nitrogen Dioxide Content of the Atmosphere (Griess-Saltzman Reaction)*, Annual Books of ASTM Standards, American Society for Testing Materials, 41-46 (1985).
- [83] <http://www.eskisehir.gov.tr>
- [84] T.C. Eskişehir Büyükşehir Belediyesi Dokümanları, Eskişehir, 2003.

- [85] KARA, S., YILDIRIM, M.E., DÖĞEROĞLU, T., KAYTAKOĞLU, S. ve VAR, F., *Eskişehir: Yapısı, Zenginlikleri ve Faaliyetleri ile Bütünleşen Çevre Kalitesi*, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yunusemre Kampusu, Eskişehir, Türkiye (1991).
- [86] ÇOKGÜRSES, E.S., *Açık Ortam Havasındaki Azot Oksitlerin (NO+NO₂) Ölçümü ve Değerlendirilmesi*, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye (2003).
- [87] INER, M. ve DEMİR, D., *Açık Ortam Havasında Aktif-Pasif Örnekleme Yoluyla NO₂ Gazının Monitorlanması ve Ölçüm Verilerinin Değerlendirilmesi*, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye (2004).
- [88] CANBAZ, Ş., *Eskişehir'de Troposferik Ozon Ölçümü ve Sonuçların Değerlendirilmesi*, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye (2003).
- [89] KULA, G., *Eskişehir'de Troposferik Ozon Örnekleme ve İzleme Çalışması Sonuçlarının Değerlendirilmesi*, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye (2004).
- [90] ÇINAR, H., *Hava Kirliliği Envanterinin ve CBS Destekli Hava Kirliliği Haritalarının Oluşturulması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).

EKLER

EK-1. a) Cam NO₂ Pasif Örnekleyicileri CV Değerleri

Set No	CV (%)	Set No	CV (%)	Set No	CV (%)
1	17,32	41	5,67	81	6,03
2	5,99	42	20,76	82	3,21
3	4,29	43	7,22	83	6,00
4	4,65	44	3,66	84	7,82
5	5,81	45	0,98	85	26,24
6	18,15	46	3,20	86	0,65
7	15,11	47	10,10	87	0,55
8	13,36	48	16,43	88	1,59
9	6,46	49	8,38	89	0,60
10	12,93	50	2,12	90	9,98
11	5,10	51	3,96	91	28,68
12	10,95	52	1,77	92	17,36
13	6,51	53	3,24	93	0,00
14	6,46	54	21,15	94	7,84
15	5,44	55	3,64	95	6,51
16	3,65	56	4,59	96	3,59
17	9,98	57	20,01	97	4,31
18	6,39	58	10,68	98	5,32
19	4,08	59	3,28	99	19,56
20	8,58	60	1,36	100	21,91
21	8,73	61	2,12	101	8,28
22	7,12	62	2,52	102	0,54
23	5,40	63	4,97	103	11,34
24	10,17	64	4,03	104	11,84
25	10,23	65	6,75	105	2,41
26	11,63	66	7,71	106	3,72
27	7,18	67	5,15	107	46,28
28	2,63	68	5,36	108	11,75
29	6,54	69	26,10	109	13,37
30	8,94	70	3,61	110	5,87
31	4,92	71	0,11	111	2,77
32	3,70	72	3,76	ORTALAMA	8,75
33	26,56	73	4,01		
34	6,54	74	2,68		
35	9,50	75	33,10		
36	31,80	76	5,81		
37	10,48	77	18,86		
38	3,24	78	7,00		
39	11,92	79	5,82		
40	8,67	80	6,69		

CV değerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$$

$$s = \sqrt{v} \quad \bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

EK-1. b) Plastik NO₂ Pasif Örnekleyicileri CV Değerleri

Set No	CV (%)	Set No	CV (%)	Set No	CV (%)	Set No	CV (%)
1	23,30	41	6,33	81	5,49	121	4,62
2	26,54	42	10,98	82	8,11	122	7,98
3	2,82	43	8,14	83	9,53	123	10,18
4	6,39	44	11,82	84	7,52	124	30,46
5	1,52	45	3,82	85	8,75	125	12,12
6	0,47	46	0,80	86	19,88	126	6,07
7	31,23	47	3,78	87	5,35	ORTALAMA	10,54
8	24,52	48	4,92	88	14,51		
9	4,20	49	6,93	89	6,00		
10	5,71	50	1,91	90	1,23		
11	21,40	51	5,20	91	14,51		
12	1,91	52	11,13	92	11,88		
13	1,86	53	1,02	93	12,59		
14	25,79	54	3,89	94	7,33		
15	15,46	55	12,86	95	7,17		
16	1,91	56	3,61	96	32,21		
17	1,85	57	16,83	97	7,05		
18	2,97	58	8,10	98	5,13		
19	1,02	59	26,01	99	7,31		
20	18,65	60	9,31	100	10,68		
21	0,02	61	11,14	101	20,64		
22	0,19	62	6,58	102	18,86		
23	5,39	63	9,43	103	14,73		
24	17,98	64	16,19	104	24,10		
25	5,42	65	10,66	105	14,59		
26	4,25	66	6,15	106	7,81		
27	27,54	67	0,98	107	13,45		
28	24,41	68	7,15	108	15,61		
29	3,04	69	4,37	109	29,12		
30	21,76	70	6,80	110	11,52		
31	9,78	71	6,03	111	34,87		
32	1,25	72	4,37	112	16,44		
33	16,90	73	4,08	113	5,97		
34	14,30	74	5,54	114	6,29		
35	3,25	75	4,56	115	18,05		
36	13,32	76	5,93	116	4,86		
37	5,71	77	3,57	117	4,56		
38	10,25	78	6,13	118	18,18		
39	3,25	79	18,64	119	14,97		
40	5,30	80	7,14	120	11,17		

EK-2. Plastik Ozon Pasif Örnekleycileri CV Değerleri

Set No	CV (%)	Set No	CV (%)
1	4,54	41	19,24
2	22,19	42	1,26
3	2,65	43	26,71
4	17,62	44	4,11
5	9,52	45	7,02
6	1,96	46	33,29
7	14,70	47	18,90
8	6,26	48	1,47
9	0,65	49	19,27
10	25,34	50	0,85
11	33,36	51	4,73
12	17,72	52	21,71
13	19,43	53	14,32
14	25,73	54	1,34
15	25,93	55	1,82
16	5,10	56	40,79
17	0,52	57	0,27
18	16,34	58	11,61
19	26,02	59	4,42
20	0,62	60	3,49
21	5,10	61	12,58
22	16,21	62	12,32
23	2,54	63	10,67
24	2,40	64	8,11
25	5,51	65	18,71
26	5,24	66	18,29
27	2,58	67	16,98
28	5,55	68	8,43
29	8,71	69	10,20
30	6,26	ORTALAMA	12,44
31	17,56		
32	27,38		
33	1,97		
34	8,16		
35	14,58		
36	4,11		
37	1,09		
38	32,85		
39	17,46		
40	19,21		

EK-3. Ocak 2004-Haziran 2005 Haftalık NO₂ Ölçüm Değerleri (µg/m³)

Örnekleme Periyodu	İki Eylül Kampusu	Üniversite Evleri	Atatürk Bulvarı	M, Kemal Atatürk Caddesi	Tepebaşı	Çifteler Caddesi
9-16 Ocak 2004	2	9,95	36,5	94,15	-	-
16-23 Ocak 2004	11,56	10,44	40,98	57,1	-	-
23-30 Ocak 2004	5,5	16,74	49,08	84,3	-	-
30 Ocak-6 Şubat 2004	10,2	19,39	47,79	85,92	-	-
6-13 Şubat 2004	9,31	16,62	43,88	72,23	-	-
13-20 Şubat 2004	12,49	11,3	43,38	90,33	-	-
20-27 Şubat 2004	8,33	14,99	42,07	74,9	-	-
27 Şubat-5 Mart 2004	9,4	9,07	26,33	49,97	-	-
5-12 Mart 2004	9,11	14,28	41,16	94,2	-	-
12-19 Mart 2004	6	13,23	28,3	73,9	-	-
19-26 Mart 2004	9,65	10,07	38,66	71,21	35,3	56,6
26 Mart-2 Nisan 2004	18,55	13,7	37,5	86,3	58,5	72,5
2-9 Nisan 2004	10,7	13,9	27,7	60,15	33,1	51,6
9-16 Nisan 2004	12,93	6,4	26,7	50,02	26,6	28,2
16-27 Nisan 2004	8,42	14,87	23,35	47,61	17,3	40,3
27-30 Nisan 2004	7,5	13,5	40,7	56,77	26,73	56,75

EK-3. (Devam) Ocak 2004-Haziran 2005 Haftalık NO₂ Ölçüm Değerleri (µg/m³)

30 Nisan-7 Mayıs 2004	11	7,7	37,6	65,95	21,1	58,15
7-14 Mayıs 2004	7,69	6,97	36,07	52,42	50,99	30,73
14-21 Mayıs 2004	7,82	6,45	20,14	73,98	41,62	63,35
21-28 Mayıs 2004	7,21	6,42	23,97	71,99	23,07	65,63
28 Mayıs-4 Haziran 2004	13,29	8,18	27,66	70,94	23,03	70,28
4-11 Haziran 2004	9,37	13,52	24,9	77,44	12,81	64,28
11-18 Haziran 2004	4,49	4,54	9,3	40,04	11,1	31,5
18-25 Haziran 2004	8,25	13,83	19,58	45,62	19,29	34,75
25 Haziran-2 Temmuz 2004	4,3	5,69	6,75	43,23	6,57	33,36
2-9 Temmuz 2004	11,24	7,68	16,35	42,78	23,51	35,9
9-16 Temmuz 2004	9,35	7,68	14,86	45,25	19,56	36,42
16-23 Temmuz 2004	12,26	9,28	16,27	46,68	16,16	41,05
23-30 Temmuz 2004	7,86	6,32	19,84	48,88	22,74	36,81
30 Temmuz-6 Ağustos 2004	13,82	8,32	25,75	78,05	32,98	45
6-13 Ağustos 2004	12,31	9,4	38,77	45,72	28,51	40,39
13-20 Ağustos 2004	10,39	7,28	12,75	40,47	28,51	37,74
20 Ağustos-3 Eylül 2004	8,34	4,94	12,32	39,67	28,51	45,49
3-17 Eylül 2004	8,97	20,31	23,65	64,06	20,09	44,55
17 Eylül-1 Ekim 2004	8,58	24,12	18,5	59,82	14,7	61,07

EK-3. (Devam) Ocak 2004-Haziran 2005 Haftalık NO₂ Ölçüm Değerleri (µg/m³)

1-15 Ekim 2004	10,74	12,23	23,59	62,47	37,49	59,43
22-29 Ekim 2004	5,98	5,16	14,82	24,35	90,93	52,25
29 Ekim-5 Kasım 2004	9,24	8,41	19,54	106,05	44,92	92,69
5-19 Kasım 2004	10,05	9,62	50,69	63,28	48,44	55,68
19-26 Kasım 2004	9,75	14,3	23,65	92,94	59,51	45,54
26 Kasım-3 Aralık 2004	12,87	4,6	45,66	37,65	40,66	31,84
3-10 Aralık 2004	20,97	11,69	19,93	54,08	36,88	64,35
10-17 Aralık 2004	7,01	8,96	23,01	46,02	38,61	58,5
18-24 Aralık 2004	7,01	13	40,69	33,84	34,19	23,31
24-31 Aralık 2004	9,59	16,12	41,08	47,92	52,7	25,34
31 Aralık 2004-7 Ocak 2005	15,95	8,87	16,2	32,15	38,83	31,56
7-14 Ocak 2005	17,29	16,33	25,09	56,36	39,72	50,39
14-28 Ocak 2005	6,5	6,76	53,48	56,38	85,79	38,51
28 Ocak-4 Şubat 2005	8,13	13,51	23,74	34,67	85,79	29,39
4-11 Şubat 2005	7,58	10,93	13,59	45,42	67,6	24,18
11-18 Şubat 2005	6,96	7,31	50,96	49,92	65,39	37,18
18-25 Şubat 2005	6,79	5,98	50,96	50,83	65,39	45,37
25 Şubat-4 Mart 2005	6,79	9,2	38,87	37,96	33,02	30,81
4-18 Mart 2005	7,15	5,99	17,94	29,25	32,89	33,15

EK-3. (Devam) Ocak 2004-Haziran 2005 Haftalık NO₂ Ölçüm Değerleri (µg/m³)

18-25 Mart 2005	4,43	9,62	10,73	29,95	27,86	33,15
25 Mart-1 Nisan 2005	4,78	4,71	17,26	34,19	34,71	25,49
1-8 Nisan 2005	8,07	4,04	20,67	32,51	21,41	25,97
8-15 Nisan 2005	3,47	2,6	17,81	30,12	23,99	30,12
15-22 Nisan 2005	2,86	2,21	11,17	12,35	7,9	10,69
22-29 Nisan 2005	2,99	2,81	14,73	22,07	28,16	17,62
29 Nisan-6 Mayıs 2005	5,58	3,6	16,43	22,85	26,86	26,12
6-13 Mayıs 2005	4,25	3,03	11,19	22,57	12,05	21,75
13-21 Mayıs 2005	4,24	5,15	9,69	27,77	25,79	26,62
21-28 Mayıs 2005	4,24	2,18	9,75	30,73	13,17	17

EK-4. Örnekleme Noktaları Bazında Ocak 2004-Haziran 2005 Aylık NO₂ Ölçüm Değerleri (µg/m³)

	İki Eylül Kampusu											
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
2004	7,07	9,88	10,83	9,90	8,43	7,94	10,18	11,22	8,78	8,36	10,48	11,15
2005	11,97	7,03	5,46	4,35	4,58	-	-	-	-	-	-	-
NO₂ Azalma Oranı (%)	-	29	50	56	46	-	-	-	-	-	-	-

	Üniversite Evleri											
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
2004	14,13	13,00	12,82	13,80	6,89	9,15	7,74	7,49	22,2	8,70	9,23	12,44
2005	11,37	8,36	6,77	2,92	3,49	-	-	-	-	-	-	-
NO₂ Azalma Oranı (%)	20	36	47	79	49	-	-	-	-	-	-	-

	Atatürk Bulvarı											
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
2004	43,59	38,92	36,41	29,61	29,45	17,64	16,83	22,40	21,08	19,21	34,89	31,18
2005	29,63	38,59	15,31	16,09	13,81	-	-	-	-	-	-	-
NO₂ Azalma Oranı (%)	32	1	58	48	53	-	-	-	-	-	-	-

EK-4. (Devam) Örnekleme Noktaları Bazında Ocak 2004-Haziran 2005 Aylık NO₂ Ölçüm Değerleri (µg/m³)

	M, Kemal Atatürk Caddesi											
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
2004	80,37	71,86	81,40	54,21	65,97	55,45	45,90	50,98	61,94	43,41	74,98	45,47
2005	44,89	46,03	31,13	24,26	25,98	-	-	-	-	-	-	-
NO₂ Azalma Oranı (%)	44	36	62	55	60	-	-	-	-	-	-	-

	Tepebaşı											
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
2004	-	-	-	28,03	29,13	14,56	20,49	29,63	17,40	64,21	48,38	40,60
2005	62,53	57,85	31,82	20,37	19,47	-	-	-	-	-	-	-
NO₂ Azalma Oranı (%)	-	-	-	27	33	-	-	-	-	-	-	-

	Çifteler Caddesi											
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
2004	-	-	-	46,63	54,10	46,83	37,55	42,16	52,81	55,84	56,44	42,88
2005	37,46	34,39	30,60	21,10	23,93	-	-	-	-	-	-	-
NO₂ Azalma Oranı (%)	-	-	-	55	56	-	-	-	-	-	-	-

EK-5. Ocak 2004-Haziran 2005 Eskişehir İli Aylık NO₂ Ölçüm Değerleri (µg/m³)

	İki Eylül Kampusu	Üniversite Evleri	Atatürk Bulvarı	M, Kemal Atatürk Caddesi	Tepebaşı	Çifteler Caddesi	İl Bazında Aylık Ortalama
Ocak 2004	7,07	14,13	43,59	80,37	-	-	36,29
Şubat 2004	9,88	13	38,92	71,86	-	-	33,42
Mart 2004	10,83	12,82	36,41	81,40	-	-	35,37
Nisan 2004	9,90	13,80	29,61	54,21	28,03	46,63	30,36
Mayıs 2004	8,43	6,89	29,45	65,97	29,13	54,10	32,33
Haziran 2004	7,94	9,15	17,64	55,45	14,56	46,83	25,26
Temmuz 2004	10,18	7,74	16,83	45,90	20,49	37,55	23,12
Ağustos 2004	11,22	7,49	22,40	50,98	29,63	42,16	27,31
Eylül 2004	8,78	22,2	21,08	61,94	17,40	52,81	30,70
Ekim 2004	8,36	8,70	19,21	43,41	64,21	55,84	33,29
Kasım 2004	10,48	9,23	34,89	74,98	48,38	56,44	39,07
Aralık 2004	11,15	12,44	31,18	45,47	40,60	42,88	30,62
Ocak 2005	11,97	11,37	29,63	44,89	62,53	37,46	32,98
Şubat 2005	7,03	8,36	38,59	46,03	57,85	34,39	32,04
Mart 2005	5,46	6,77	15,31	31,13	31,82	30,60	20,18
Nisan 2005	4,35	2,92	16,09	24,26	20,37	21,10	14,85
Mayıs 2005	4,58	3,49	13,81	25,98	19,47	23,93	15,21

EK-6. Kasım 2004-Haziran 2005 Eskişehir İli Haftalık Ozon Ölçüm Değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Örnekleme Periyodu	İki Eylül Kampusu	Üniversite Evleri	Atatürk Bulvarı	M, Kemal Atatürk Caddesi	Tepebaşı	Çifteler Caddesi
5-19 Kasım 2004	35,14	32,39	29,75	8,75	43,78	8,62
19-26 Kasım 2004	43,04	46,45	34,14	18,35	45,00	13,84
26 Kasım-3 Aralık 2004	10,56	18,83	13,84	3,91	5,34	5,73
3-10 Aralık 2004	9,08	16,29	7,19	3,21	9,08	3,38
10-17 Aralık 2004	21,12	33,62	14,7	5,22	30,22	5,33
18-24 Aralık 2004	21,12	20,31	8,99	4,79	28,22	10,24
24-31 Aralık 2004	25,89	28,68	11,4	5,2	13,58	5,15
31 Aralık 2004-7 Ocak 2005	25,89	9,29	6,6	6,58	36,85	6,47
7-14 Ocak 2005	17,07	7,76	6,01	3,52	16,66	3,45
14-28 Ocak 2005	40,91	34,89	17,66	9,62	77,99	10,27
28 Ocak-4 Şubat 2005	61,38	30,06	21,96	8,28	77,99	6,05
4-11 Şubat 2005	78,84	57,46	30,11	23,45	76,28	21,76
11-18 Şubat 2005	70,45	55,33	28,6	8,23	59,51	10,5
18-25 Şubat 2005	50,47	58,0	28,6	7,76	59,51	11,34
25 Şubat-4 Mart 2005	57,87	50,31	40,81	17,42	60,24	22,91
4 -18 Mart 2005	68,75	61,10	28,45	13,51	56,38	13,16
18-25 Mart 2005	70,00	66,43	20,05	20,21	42,70	14,12
25 Mart-1 Nisan 2005	60,00	30,60	20,00	17,63	80,26	13,31
1-8 Nisan 2005	65,00	47,66	59,42	19,31	39,40	9,50
8-15 Nisan 205	59,00	35,94	40,00	18,91	51,73	14,39
15-29 Nisan 2005	63,75	41,20	30,51	27,74	57,50	14,94
29 Nisan-6 Mayıs 2005	75,21	42,96	35,0	19,62	79,27	33,12
6-13 Mayıs 2005	72,0	41,15	38,0	23,84	33,58	16,77
13-21 Mayıs 2005	62,68	45,0	40,0	15,6	35,08	20,0

EK-7. Kasım 2004-Haziran 2005 Eskişehir İli Aylık Ozon Ölçüm Değerleri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	İki Eylül Kampusu	Üniversite Evleri	Atatürk Bulvarı	M, Kemal Atatürk Caddesi	Tepebaşı	Çifteler Caddesi	İl Bazında Aylık Ortalama
Kasım 2004	29,58	32,56	25,91	10,34	50,21	9,40	26,33
Aralık 2004	19,30	24,73	10,57	4,61	20,28	6,03	14,25
Ocak 2005	36,31	20,50	13,06	7,00	52,37	6,56	22,63
Şubat 2005	66,59	56,93	29,10	13,15	65,10	14,53	40,90
Mart 2005	64,16	52,11	27,33	17,19	59,90	15,87	39,43
Nisan 2005	62,58	41,60	43,31	21,99	49,54	12,94	38,66
Mayıs 2005	69,96	43,04	37,67	19,69	49,31	23,30	40,50