



Araştırma Makalesi

İzmir’de Kent Merkezi ve Yakın Çevresinde Ölçülen Ozon ve Azot Dioksit Seviyelerinin Zamansal Değişiminin İncelenmesi

Yetkin DUMANOĞLU[✉], Abdurrahman BAYRAM

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, 35160 Buca/İzmir

Sunuluş tarihi: 27 Aralık 2012, Kabul edilme tarihi: 7 Nisan 2013

ÖZET

İzmir’de kentsel, yarı-kentsel, kırsal ve endüstriyel nitelikteki noktalara yerleştirilen pasif örnekleyicilerle kent atmosferindeki azot dioksit (NO_2) ve ozon seviyeleri belirlenmiştir. Örneklemeler, Ocak 2007 – Nisan 2008 tarihleri arasında birer haftalık periyotlarla ve 16 farklı örnekleme noktasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; en yüksek NO_2 konsantrasyonları nüfusun ve trafiğin yoğun olduğu kent merkezinde, ozonun en yüksek konsantrasyonları ise kirlenici kaynaklardan uzak kırsal bölgelerde görülmüştür. Mevsimsel ozon değişimleri incelendiğinde en yüksek seviyelerin yaz aylarında olduğu gözlenmiş, ancak beklenen aksine kış aylarında da ozon seviyelerinin yer yer yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, çalışmada çeşitli meteorolojik parametrelerin ozon oluşumuna katkısı bir korelasyon matrisi ile incelenmiş ve güneşlenme şiddeti, sıcaklık gibi parametreler ile ozon seviyeleri arasında yüksek bir ilişki olduğu görülmüştür. Buna karşın atmosferik nem ile ozon seviyeleri arasında ters bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ozon, azot dioksit (NO_2), pasif örnekleme, İzmir

© Tüm yayın hakları Hava Kirlenmesi Araştırmaları ve Denetimi Türk Millî Komitesi’ne aittir.

1. Giriş

Emisyon kaynaklarından atmosfere doğrudan verilen kirlenitler yanında bu kirlenitlerin atmosferde girdikleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşturduğu ikincil kirlenitler de kentsel hava kalitesi için önemlidir. İkincil kirlenitlerin başında, fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda atmosferde oluşan troposferik ozon gelmektedir. Ozonun insan sağlığı ve bitkiler üzerinde ciddi zararlı etkileri olduğu çeşitli çalışmalar ile kanıtlanmıştır (Gregg vd., 2003; Zhang vd., 2011).

Ozon oluşumu atmosferde güneş ışığı ve yüksek sıcaklık etkisinde oluşan bir takım reaksiyonlar ile gerçekleşir. Bu reaksiyonlarda azotlu bileşikler (NO_x), karbon monoksit (CO) ve uçucu organik bileşikler (UOB) gibi kirlenitlerin önemli rolü vardır. Bu kirlenitlerin başlıca kaynakları motorlu taşıtlar, sanayi tesisleri ve kış aylarında evsel ısınmadır (Gao, 2007). Yapılan çalışmalar özellikle yer seviyesindeki ozon konsantrasyonlarının mekansal değişimlerinin en önemli kaynağının motorlu taşıtlar olduğunu göstermiştir (Luo vd., 2000; Na vd., 2005). Motorlu taşıtlardan atmosfere verilen kirlenitlerden en büyük paya sahip olanlar azotlu bileşiklerdir. Azotlu bileşiklerden (NO , NO_2 , NO_x) özellikle NO_2 ’e kişisel maruziyetin özellikle çocuklar, yaşlılar ve astımlı gibi yüksek riskli toplum alt gruplarında akciğer fonksiyonu

üzerinde akut ve kronik olumsuz sağlık etkileri olduğu görülmüştür (Duan vd., 2008).

Kent merkezlerinde ölçülen ozon konsantrasyonlarının yarı-kentsel ve kırsal bölgelerle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da kent merkezlerinde yoğun taşıt trafiğinden kaynaklanan NO ile reaksiyona girip NO_2 ’in oluşması ve buna karşın kırsal bölgelerde ise ozonu tüketecek benzeri kirlenici kaynakların bulunmaması olarak açıklanmıştır (Sillman, 1999).

Kirlenici kaynaklar ile birlikte meteorolojik koşullar da ozon oluşumunda önemli paya sahiptir. Fotokimyasal reaksiyonlara katkısı olan önemli meteorolojik parametreler güneşlenme şiddeti, sıcaklık, rüzgar yönü, rüzgar hızı, nem ve yağışdır (Solomon vd., 2000; Shan vd., 2008). Belirtilen parametreler arasında güneşlenme şiddetinin ozon oluşumundaki payı diğer parametrelere oranla oldukça fazladır (Ribas ve Penuelas, 2004).

İzmir kentinde hava kalitesinin belirlenmesi amacı ile bugüne kadar çok sayıda çalışma yapılmış ve daha çok partikül madde (PM), kükürt dioksit (SO_2) ve CO gibi yanma kaynaklı kirlenitler incelenmiş ve bu kirlenitlerin ölçümünde ise genellikle aktif örnekleme yöntemi tercih edilmiştir (Müezzinoğlu vd., 2001; Elbir vd., 2007). Bu çalışmada ise

pasif örnekleme yöntemi kullanılarak İzmir ve çevresindeki 16 farklı noktada eş zamanlı ozon ve NO₂ seviyeleri ölçülmüş ve yıl içindeki mevsimsel değişimlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada ayrıca kirleticiler ile bazı meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiler istatistiksel olarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma alanı

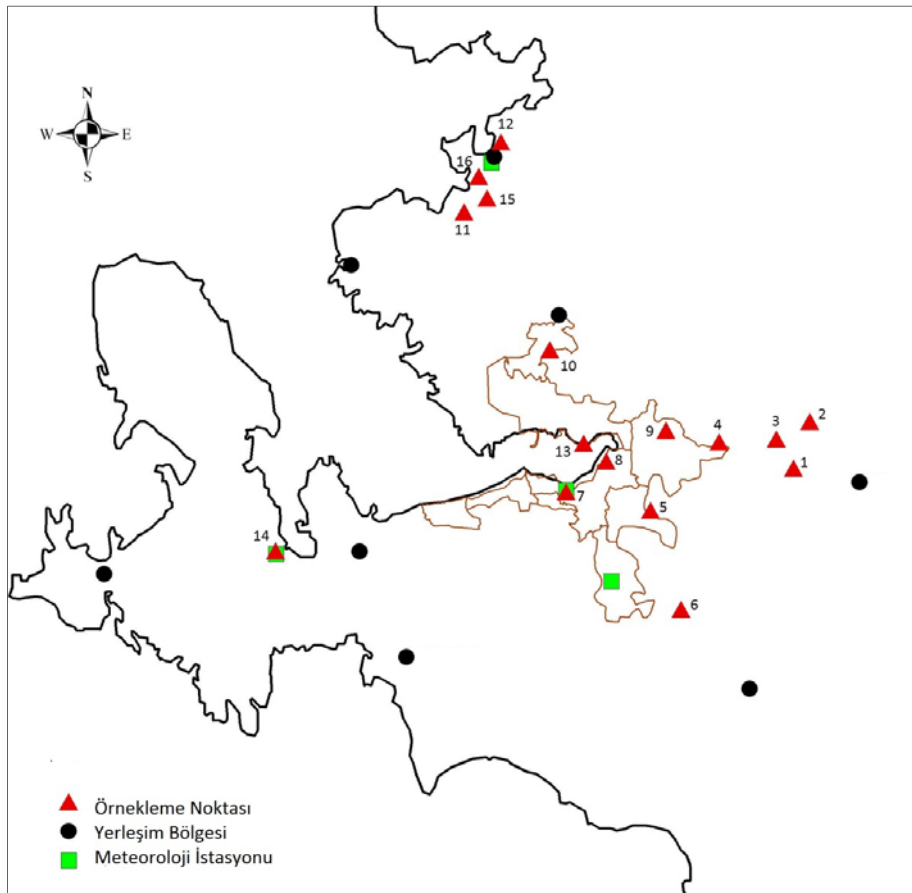
İzmir yaklaşık 3,4 milyon nüfusa sahip Türkiye'nin üçüncü büyük kentidir. Kent büyük ölçekli ekonomik aktivitelerin ve yüksek oranda emisyon kaynağı olan sanayi tesislerinin bulunduğu Türkiye'nin en batısındaki kıyı kentidir. İzmir kent atmosferinde bulunan yüksek kirletici konsantrasyonlarının en önemli kaynakları kent merkezinde bulunan sanayi tesisleri, trafik ve evsel ısınmadır (Elbir vd., 2007). Bu kaynaklara ek olarak şehrin kuzeyinde bulunan Aliğa sanayi bölgesindeki çok sayıda sanayi tesisi (petrokimya, rafineri ve demir-çelik tesisleri) kentin hava kalitesini büyük oranda etkilemektedir (Çetin vd., 2003).

Çalışma kapsamında örneklemler Ocak-2007 ve Nisan-2008 tarihleri arasında İzmir kent merkezi ve yakın çevresindeki toplam 16 noktada gerçekleştirilmiştir. Noktaların konumları Şekil 1'de verilmiştir. Çalışmada örnekleme noktaları kirletici kaynakların türlerine ve kaynaklara olan yakınlıklarına göre gruplara ayrılarak değerlendirilmiştir.

Buna göre; Nokta 2 kırsal; Nokta 4, 5, 6, 10, 14 yarı-kentsel; Nokta 1, 7, 8, 9, 12, 13 kentsel; Nokta 3, 11, 15, 16 ise endüstriyel bölgeyi temsil etmektedir. Nokta 3'ün bulunduğu endüstri bölgesinde haddehane, kimya endüstrisi, plastik endüstrisi ve kağıt endüstrisi alanında üretim yapan tesisler, Nokta 11, 15 ve 16 numaralı noktaların içinde bulunduğu bölgede ise petrol rafinerisi, petrokimya tesisi ve demir-çelik tesisleri bulunmaktadır. Nokta 7, 8, 9 ve 13 kent merkezinde seçilmiş noktalar, bu noktalar çevresinde genellikle yüksek binalar bulunmaktadır. Nokta 5 ve 14 ise İzmir'de kırsal nitelikteki bölgelerde bulunan iki farklı üniversite kampüs alanında seçilmiştir. Nokta 5 kent merkezinin güneydoğusunda ve otoyol kenarında bulunan Dokuz Eylül Üniversitesi (DEÜ) Tınaztepe Kampüsü'nde, Nokta 14 ise kent merkezinin güneybatısında bulunan İzmir Yüksek Teknolojisi Enstitüsü (İYTE) kampüs alanında yer almaktadır.

2.2. Örnekleme programı

Örnekleme dönemi boyunca her bir örnekleme noktasında bir ay içinde iki kez olmak üzere toplam 29 örnek toplanmış ve böylece çalışma boyunca toplam 450'nin üzerinde (29 x 16) örnek toplanmıştır. Ozon ve NO₂ kirleticilerinin toplandığı pasif örnekleme tüpler 1 hafta süresince arazide bırakılmış ve örnekleme işlemi tamamlandıktan sonra etiketlenerek laboratuvara getirilmiş ve örneklerin bir hafta içerisinde analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Çalışma alanı ve örnekleme noktaları.

Örnekleme süresince meteoroloji verileri (rüzgar hızı, nem, sıcaklık, basınç, yağış ve güneşlenme şiddeti) çalışma alanı içerisinde bulunan dört farklı meteoroloji istasyonundan sağlanmıştır. Üç istasyon Meteoroloji Genel Müdürlüğü'ne ait ve kent merkezinde rasat yapan istasyonlar, dördüncü istasyon ise bir örnekleme noktasının da içinde bulunduğu İYTE kampüsü içindeki istasyondur.

Örnekleme dönemi içinde kentteki yıllık ortalama sıcaklık değeri 15°C, en sıcak ve en soğuk aylar arasındaki sıcaklık farkı 20°C'dir. Yaz döneminde ortalama nem %42, kış döneminde %65 olarak ölçülmüştür. Rüzgar hızında ise yaz ve kış dönemi arasında önemli bir farklılık görülmemiştir. İzmir'de yıllık ortalama rüzgar hızı 3 m sn⁻¹'dir. Akdeniz ikliminin hakim olduğu İzmir'de güneşlenme şiddeti de kış döneminde 1,8 W cm⁻² olarak ölçülürken, bu değer yaz döneminde 4,1 W cm⁻²'ye yükselmiştir.

2.3. Örnekleme ve analiz metodu

Ozon ve NO₂ örneklemeleri Radiello® marka pasif örnekle-yiciler ile yapılmıştır (R&P-Co, Radiello, 2001). Örnekle-yiciler adsorpsiyon kartuşu, difüzör ve taşıyıcı kısımlarından oluşmaktadır. Ozon örnekleme amacıyla kullanılan kartuş-lar gözenekli yapıya sahip polietilen tüplerdir. Bu tüpler içerisinde üzeri 4,4'-dipirydylethylene ile kaplanmış silika jel parçacıkları bulunmaktadır. NO₂ örnekleme için kullanılan kartuşlar ise triethanolamine kaplanmış gözenekli yapıya sahip polietilen tüplerdir. Örnekleme sırasında kartuşlar difüzörler içerisine yerleştirilmiş, difüzörler üçgen taşıyıcılara sabitlenmiş ve rüzgar, yağmur ve güneş ışığından korumak amacıyla siperlerin içerisine ve yerden 1,5 m yüksekliğe takılmıştır. Örnekleme süresi sonunda kartuşlar kapaklı tüpler içerisinde ve +4°C sıcaklıkta analizleri gerçekleştirilmek üzere laboratuvara taşınmıştır.

Ozon analizi için, 5 gr 3-methyl-2-benzothiazolinone hidrazone hydrochloride (MBTH) 1 litre deiyonize suda çözülmüş ve üzerine 5 ml sülfürik asit eklenerek MBTH çözeltisi hazırlanmıştır. 4-pyridaldehyde emdirilmiş silika jel bulunan pasif örnekleme kartuşları üzerine 5 ml MBTH çözeltisi eklenmiş kapağı kapatılan tüp 1 saat bekleme süresi içerisinde 4-5 kez elle çalkalanmıştır. Bu süre içerisinde silika jel üzerine emdirilen 4-pyridaldehyde bileşiği MBTH ile reaksiyona girerek sarı renkli bir numune oluşturmuştur. Bu numune şırınga ucu filtreden (Alltech 13 mm, 0,45 micron, Nylon) geçirilmiş ve 430 nm dalga boyundaki spektrofotometrede (Pharmacia Biotech 80-208864 Spectrophotometer) absorbans değeri okunmuştur.

NO₂ analizi için tüp içerisindeki kartuşlar üzerine 5 ml deiyonize su eklenmiş ve örnekle-yici 30 dakika karıştırıcıda tutulmuştur. Kartuş üzerine emdirilen triethanolamine üzerinde NO₂ kimyasal olarak adsorplanıp NO₂⁻ anyonu oluşturmuş ve konsantrasyonu iyon kromatografisi (Dionex ICS-3000) cihazında tespit edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Kirlenici konsantrasyonlarının mekansal değişimi

Ozon. Pasif örnekleme ile bir haftalık ortalama konsan-trasyonlar olarak belirlenmiş ozon seviyeleri, İzmir ve çevresindeki 16 farklı örnekleme noktasında kirlenici kaynaklara olan yakınlıklarına göre gruplandırılmıştır. Ozon konsantrasyonlarının gruplandırılmış bölgelere göre değişimi Tablo 1'de verilmiştir. Ozon konsantrasyonları endüstri bölgesinde, kentsel bölgede ve yarı-kentsel bölgede sırası ile 63-73 µg m⁻³, 39-74 µg m⁻³, 48-80 µg m⁻³ aralığında değişmiştir. Kırsal bölgede ise ortalama konsantrasyon yaklaşık 76 µg m⁻³ olarak belirlenmiştir. Ortalamalara bakıldığında yüksek konsantrasyonların yarı-kentsel ve kırsal bölgelerde ölçüldüğü görülmüştür. Bu bölgeler ozon ile reaksiyona girerek ozon tüketimini sağlayacak kirlenicilere kaynak olacak trafik ve endüstri bölgelerine uzak noktalardır. Bu nedenle ozon bu noktalarda atmosferde daha uzun sürelerde kalabilme imkanı bulabilmektedir.

Endüstrilerin yoğun bulunduğu bölgede örnekle-melerin yapıldığı 4 noktada ortalama 65 µg m⁻³ ozon ölçülmüştür ve noktalar arasında önemli bir konsantrasyon farklılığı görülmemiştir. Yirmi dokuz haftanın ortalaması incelendi-ğinde en düşük konsantrasyon Nokta 8'de 39 µg m⁻³ olarak ölçülmüştür. Bu nokta en yoğun taşıt trafiğinin olduğu kent merkezinde bir noktadır. Bu değere karşılık yine kent merkezinde seçilen bir noktada ortalama konsantrasyon 74 µg m⁻³ olarak ölçülmüştür. Bu nokta kent merkezinde olsa da özellikle taşıt trafiğine uzak bir noktadır ve ozon tüketecek kaynaklardan etkilenmemektedir. Haftalık ortalama değerler içerisinde ölçülen en düşük değerler ise 1 µg m⁻³ (Nokta 4, yarı-kentsel) ile 18 µg m⁻³ (Nokta 7, kentsel) arasında değişmiştir. En yüksek değerler ise 75 µg m⁻³ (Nokta 8, kentsel) – 162 µg m⁻³ (Nokta 14, yarı-kentsel) aralığında değişmiştir. Özellikle kırsal bölgede ozon konsantrasyonları diğer noktalara göre yüksek ölçülmüştür. Bu sonuçlar literatür ile uyum göstermekte ve kirli hava kütlelerinin kent merkezlerinden ve endüstri bölgelerinden çeşitli hava hareketleri ile kırsal bölgelere taşınmakta ve burada bir takım fotokimyasal reaksiyonlar ile ozon oluşturduğu bilinmektedir (Saborit ve Cano, 2008).

NO₂. Ölçülen NO₂ konsantrasyonlarının bölgelere göre değişimi Tablo 2'de verilmiştir. Ortalama NO₂ konsan-trasyonları endüstri bölgesinde 15-26 µg m⁻³ aralığında, kentsel bölgelerde 13-51 µg m⁻³ aralığında ve yarı-kentsel bölge-lerde 6-32 µg m⁻³ aralığında değişmiştir. Kırsal bölgede ise ortalama değer 8 µg m⁻³ civarında ölçülmüştür. Elde edilen değerlere göre yüksek NO₂ seviyeleri trafik ve evsel ısınmanın yoğun olduğu kent merkezlerinde görülmüştür. NO₂'in özellikle trafik kaynaklı bir kirlenici olduğu bilinmektedir (Lu ve Wang, 2003; Itano vd., 2007). En yüksek NO₂ konsantrasyon ortalaması (51 µg m⁻³), ozon konsan-trasyonun tersine Nokta 8'de görülmüştür. Haftalık ortalama değerler içerisinde ölçülen en küçük değerlere bakıldığında aralığın 1 µg m⁻³ (Nokta 14, yarı-kentsel) ve 20 µg m⁻³

(Nokta 8, kentsel) arasında; en yüksek değerlere bakıldığında ise $18 \mu\text{g m}^{-3}$ (Nokta 2, kırsal) ve $241 \mu\text{g m}^{-3}$ (Nokta 6, yarı-kentsel) arasında değiştiği görülmektedir.

NO_2 genellikle doğrudan kaynaktan oluşan bir kirletici olmayıp trafik kaynaklı kirletici olan azot monoksitinin atmosferde oksidasyonu ile oluşmakla birlikte, az da olsa, doğrudan trafik kaynaklı olabilmektedir (Glasius vd., 1999; Mayer vd., 1999; Zabalza vd., 2007). Ölçülen değerler yoğun trafiğin bulunduğu bölgelerde elde edilen NO_2 konsantrasyonlarının kırsal bölgedekinden 2,5 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Tüm örnekleme noktaları için NO_2 ve

ozon değerleri karşılaştırıldığında yüksek NO_2 seviyeleri düşük ozon seviyelerine eşlik etmektedir. Araç egzozlarından çıkan NO havada bulunan ozon ile reaksiyona girip ozonu tüketirken, reaksiyon sonucunda NO_2 oluşumuna neden olmaktadır.

Türkiye’de yürürlükte olan hava kalitesi standartlarına göre 2024 yılı için hedeflenen yıllık ortalama sınır değeri NO_2 için $40 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2008). Çalışma bölgesinde Nokta 8 ($51 \mu\text{g m}^{-3}$) ve Nokta 13’de ($41 \mu\text{g m}^{-3}$) bu değerlerin aşıldığı görülmektedir.

Tablo 1. İzmir’de ölçülen haftalık ortalama ozon konsantrasyonları ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Örnekleme Bölgesi	En düşük	En yüksek	Ortalama	Standart Sapma	Ortanca	95. yüzdellik	
Kentsel	N-1	7,7	126,1	72,8	31,8	77,1	114,5
	N-7	17,5	96,1	57,3	23,5	63,5	92,7
	N-8	5,7	75,1	39,3	21,1	45,4	66,5
	N-9	2,0	78,9	44,4	25,3	48,7	76,5
	N-12	12,8	106,0	73,6	23,4	78,4	100,9
	N-13	10,8	121,4	58,3	30,3	65,0	100,3
Kırsal	N-2	11,2	134,8	76,4	29,4	78,9	115,2
	N-4	0,3	102,6	55,5	24,9	59,2	83,4
Yarı-kentsel	N-5	11,9	131,9	67,1	30,6	69,1	110,6
	N-6	11,3	100,2	48,4	22,9	51,4	77,5
	N-10	14,5	116,3	66,1	25,6	68,8	99,4
	N-14	15,4	161,9	79,9	35,4	79,8	118,6
Endüstriyel	N-3	9,9	142,4	64,2	33,4	60,7	108,4
	N-11	12,0	127,0	70,7	29,9	71,6	106,4
	N-15	7,4	151,8	63,4	36,8	65,8	101,5
	N-16	16,5	127,7	73,0	32,7	66,5	119,8

Tablo 2. İzmir’de ölçülen haftalık NO_2 konsantrasyonları ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Örnekleme Bölgesi	En düşük	En yüksek	Ortalama	Standart Sapma	Ortanca	95. yüzdellik	
Kentsel	N-1	5,1	26,3	13,3	5,3	12,1	20,8
	N-7	14,6	75,8	36,3	13,5	32,1	56,7
	N-8	20,4	77,8	50,6	14,6	52,1	72,1
	N-9	6,2	66,6	34,8	11,6	33,9	51,8
	N-12	6,6	30,8	15,9	5,8	15,6	25,6
	N-13	16,3	78,7	43,0	16,1	40,1	67,5
Kırsal	N-2	1,9	17,8	7,8	3,8	6,8	13,6
	N-4	4,6	53,3	29,6	11,7	30,7	46,4
Yarı-kentsel	N-5	14,6	42,8	24,6	7,3	23,0	38,7
	N-6	9,3	41,1	31,7	41,1	22,6	40,7
	N-10	7,7	28,4	16,3	5,3	14,9	24,9
	N-14	1,0	20,2	6,4	5,4	4,9	17,5
Endüstriyel	N-3	13,9	50,4	25,6	7,9	24,8	38,3
	N-11	4,1	31,6	14,9	6,3	15,1	24,0
	N-15	14,0	45,0	22,2	6,9	20,0	32,8
	N-16	6,6	41,3	18,8	8,3	19,6	33,4

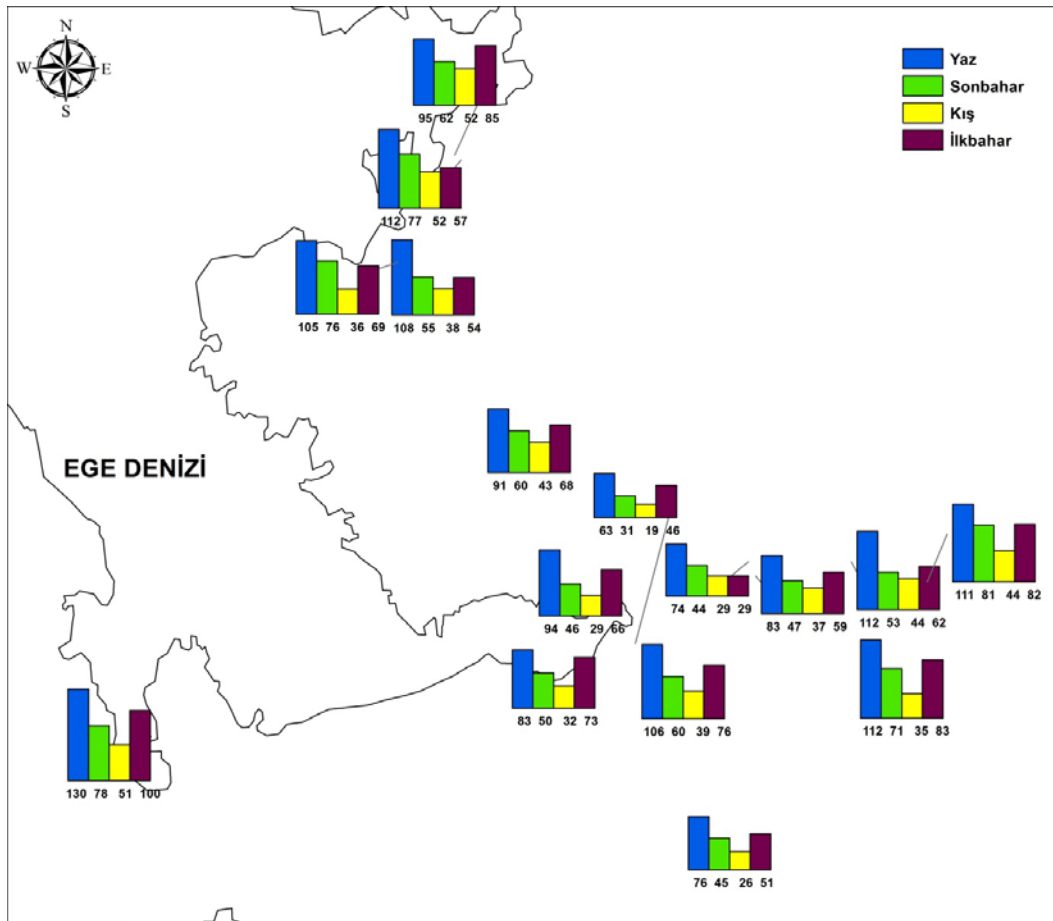
3.2. Kirletici konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Ozon. Yaklaşık bir yılı kapsayan dönemde elde edilen haftalık ortalama konsantrasyonlar dikkate alınarak ozon konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi incelenmiştir. Şekil 2’de ortalama ozon konsantrasyonlarının yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar mevsimlerine göre değişimi tüm örnekleme noktaları için verilmiştir. Ozon konsantrasyonları 16 örnekleme noktasında da benzer değişim göstermiştir. Kaynaklarda oluşan kirleticilerin atmosferde meydana getirdiği fotokimyasal reaksiyonlara güneş ışığının katkısı yaz döneminde artmış; bu da oluşan ozon konsantrasyonlarının artış göstermesine neden olmuştur. Gözlenen mevsimsel değişimler literatür ile benzerlik göstermektedir (Godzik, 1997; Pehcec vd., 2005). Yaz ve kış mevsiminde ölçülen ozon konsantrasyonları karşılaştırıldığında, kirletici kaynaklara yakın olan noktalarda mevsimsel farklılık 4 kat olurken, kaynaklardan uzak noktalarda bu fark 2 kat olmuştur.

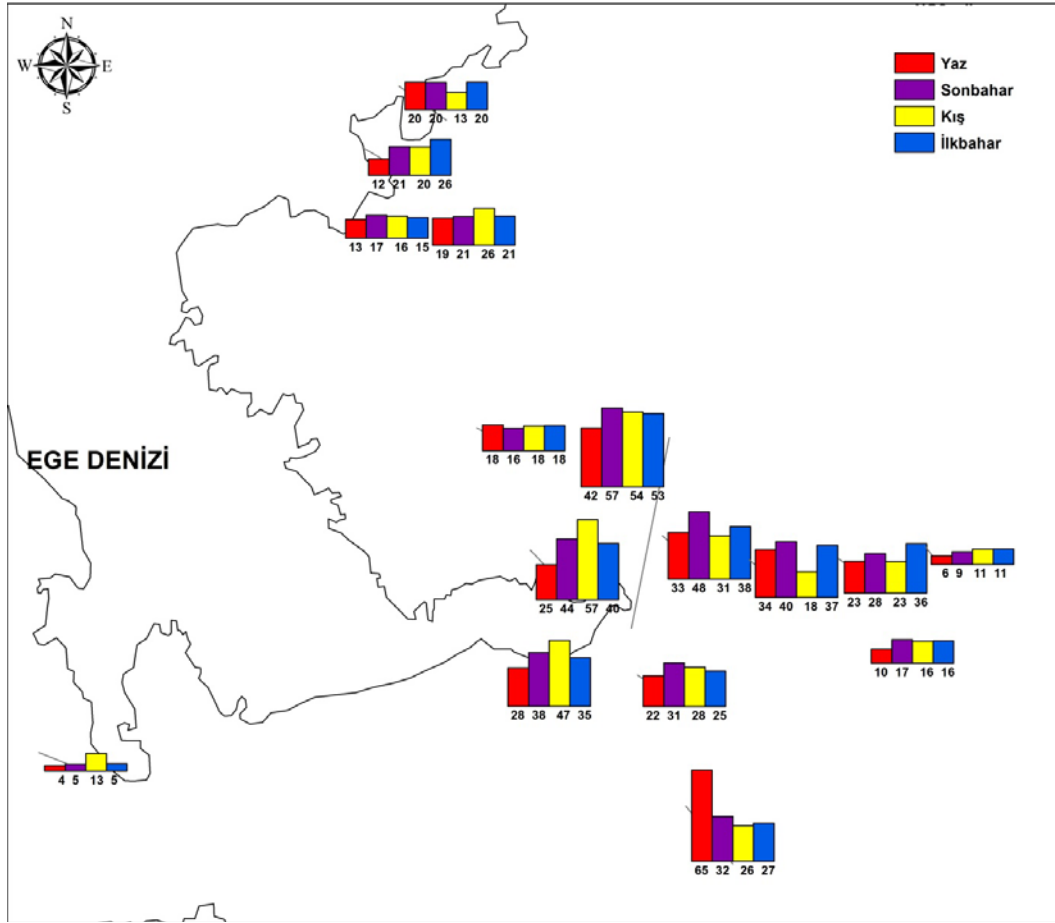
Çalışma alanında en yüksek konsantrasyonlar her iki mevsimde de Nokta 14’de görülmüştür. Bu noktada yaz mevsiminde $132 \mu\text{g m}^{-3}$ değeri ölçülmüşken, kış mevsiminde $47 \mu\text{g m}^{-3}$ değeri görülmüştür. En düşük değerlerin ölçüldüğü nokta ise Nokta 8’dir. Yaz döneminde ozon $65 \mu\text{g m}^{-3}$ iken, kış döneminde $18 \mu\text{g m}^{-3}$ değeri ölçülmüştür.

NO₂. Ölçülen NO₂ konsantrasyonlarının mevsimsel olarak değişimi incelendiğinde konsantrasyonlar arasında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Örnekleme noktalarındaki NO₂ konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 3’de verilmiştir. Yaz döneminde yoğun taşıt trafiğinin olduğu bölgelerde yüksek NO₂ değerleri görülmüş kış döneminde ise bu kaynaklara ek olarak evsel ısınma da eklenmiştir. Bu bulgular yine literatür ile paralellik göstermektedir (Glasius vd., 1999; Batterman vd., 2002; Kourtidis vd., 2002; Pankow vd., 2003). Yaz dönemi için konsantrasyonlar $4\text{--}65 \mu\text{g m}^{-3}$ arasında değişirken, kış döneminde bu değerler $11\text{--}57 \mu\text{g m}^{-3}$ aralığında ölçülmüştür.

Kent merkezinde trafik yoğunluğunun mevsimsel değişim göstermediği noktalarda NO₂ konsantrasyonları kış mevsiminde genellikle atmosferin kararlı olduğu durumlarda yüksek seviyelerde ölçülmekte ancak buna karşın yaz mevsiminde atmosferde dispersiyonun artması ile ölçülen seviyeler düşmektedir. Ancak Nokta 4, 6 ve 12 için bu durum farklıdır. Bu noktalarda yaz mevsiminde artan NO₂ konsantrasyonları görülmüştür. Bu noktaların İzmir civarındaki bazı tatil bölgelerine ulaşımın sağlandığı önemli karayollarına yakın yerlerde olmalarının buna neden olduğu düşünülmektedir. Yaz mevsiminde yüksek NO₂ seviyelerinin görülmesi bu noktalardaki ozon konsantrasyonlarının yaz ve kış mevsimleri arasında önemli farklılıklar göstermesini engellemiştir.



Şekil 2. Ozon konsantrasyonlarının ($\mu\text{g m}^{-3}$) İzmir’de yerel ve mevsimsel değişimi.



Şekil 3. NO₂ konsantrasyonlarının ($\mu\text{g m}^{-3}$) İzmir'de yerel ve mevsimsel değişimi.

3.3. Meteorolojik koşulların ozon ve NO₂ oluşumuna etkisi

Ozon ve NO₂'in atmosferde fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda meydana gelmesi bazı meteorolojik koşullarında birlikte izlenmesini gerektirmektedir. İzlenen parametrelerin kirlenme oluşumuna etkisinin belirlenmesi amacıyla ölçülen değerler arasında her bir nokta için korelasyon matrisi (Tablo 3) oluşturulmuş ve ilişkiler değerlendirilmiştir.

Fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan ozona güneşlenme şiddeti ve bununla ilişkili olarak sıcaklık parametresinin tüm örneklem noktalarında olumlu bir katkısı olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın, nem değerleri ile ozon arasında ise ters bir ilişki olduğu görülmüştür. Literatürden elde edilen bilgilerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Felipe–Sotelo vd., 2006; Ras vd., 2009). Yüksek nem içeriğinin bulunması durumunda kimyasal reaksiyonlar (asit yağmurları) ve çökeltme ile kirlenme atmosferden uzaklaştırılmaktadır.

NO₂'in meteorolojik koşullar ile olan ilişkisine bakıldığında güneşlenme şiddeti ve sıcaklık ile arasında negatif bir ilişki olduğu görülmüştür. Ancak r^2 değerlerinin düşük olması bu parametrelerin NO₂ oluşumuna doğrudan bir etkisi olmadığına işaret etmektedir. Rüzgar hızının kirlenme üzerinde oluşan etkisinin oluşum ve bozunma reaksiyonlarındaki

etkisi değil, kirlenme üzerinde yarattığı seyrelme etkisi olduğu düşünülmektedir.

4. Değerlendirme

Bu çalışmada atmosferde fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan ve insan sağlığı ile bitkiler üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinen ozonun İzmir kent atmosferinde seviyelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Atmosferde gerçekleşen bu fotokimyasal reaksiyonların daha iyi irdelenebilmesi amacıyla ozonun yanında trafik kaynaklı bir kirlenme olan ve NO'nin oksidasyonu ile oluşan NO₂ de eş zamanlı ölçülmüştür. Dış hava örneklemeleri Ocak 2007 ve Nisan 2008 tarihleri arasında İzmir kent merkezini ve çevresini kapsayan 16 farklı noktada pasif örnekleyiciler kullanılarak yapılmıştır.

Ölçülen ozon konsantrasyonlarının mekansal değişimi incelendiğinde, yüksek seviyelerin daha çok kirlenme kaynaklarına uzak kırsal ve yarı-kentsel bölgelerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu bölgelerde ozon ile reaksiyona girip ozonu tüketebilecek kirlenme kaynaklarının bulunmamasının seviyelerin yüksek olmasına neden olduğu tahmin edilmektedir. Kent merkezinde ise fotokimyasal reaksiyonlar nedeniyle ozonun, araç egzozlarından atılan NO ile reaksiyona girerek NO₂ oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Tüm örneklem noktalarında ozon ile NO₂ arasında ters bir ilişkinin görülmesi de bunu doğrulamaktadır.

Tablo 3. Meteorolojik parametreler ile ozon ve NO₂ seviyelerinin korelasyon matrisi

Bileşenler	Ozon	NO ₂	Ozon	NO ₂	Ozon	NO ₂	Ozon	NO ₂
	Nokta-1		Nokta-2		Nokta-3		Nokta-4	
Sıcaklık	0,75	-0,32	0,74	-0,27	0,76	0,13	0,65	0,45
Nem	-0,60	0,26	-0,44	0,13	-0,49		-0,61	-0,43
Rüzgar hızı	0,39	-0,26	0,41	-0,44	0,25		0,35	
Güneşlenme şiddeti	0,67	-0,11	0,54	-0,02	0,58	0,22	0,66	0,53
	Nokta-5		Nokta-6		Nokta-7		Nokta-8	
	Sıcaklık	0,76	-0,12	0,71	-0,11	0,75	-0,45	0,67
Nem	-0,67	0,14	-0,53		-0,52	0,32	-0,53	
Rüzgar hızı	0,40	-0,27	0,47	-0,23	0,44	-0,19	0,48	
Güneşlenme şiddeti	0,72		0,63		0,55	-0,14	0,52	-0,12
	Nokta-9		Nokta-10		Nokta-11		Nokta-12	
	Sıcaklık	0,63		0,54		0,71	-0,12	0,61
Nem	-0,38		-0,45		-0,55		-0,56	-0,25
Rüzgar hızı	0,37	0,12	0,53	-0,28	0,49		0,54	
Güneşlenme şiddeti	0,39		0,51		0,55	0,26	0,63	0,50
	Nokta-13		Nokta-14		Nokta-15		Nokta-16	
	Sıcaklık	0,73	-0,71	0,78	-0,52	0,64	-0,37	0,75
Nem	-0,37	0,30	-0,54		-0,57		-0,62	0,38
Rüzgar hızı	0,53	-0,25	0,33	-0,50	0,34		0,61	
Güneşlenme şiddeti	0,46	-0,27	0,53		0,62		0,62	

Meteorolojik koşulların atmosferde gerçekleşen bu reaksiyonlar üzerindeki katkısının belirlenmesi amacıyla kirleticiler ile sıcaklık, nem, rüzgar hızı ve güneşlenme şiddeti arasındaki ilişkiler istatistiksel olarak incelenmiştir. Fotokimyasal reaksiyonlarda önemli görevi olan güneşlenme şiddeti ile ozon arasında kayda değer bir ilişki bulunmuştur. Güneşlenme şiddetinin yaz mevsiminde artış göstermesi ile ozon konsantrasyonlarının artması bu ilişkiyi desteklemiştir. Ancak ölçülen NO₂ konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiye bakıldığında benzer ilişkiler elde edilememiştir. NO₂'in temel kaynağının trafik kaynaklı NO olması nedeni ile meteorolojik parametrelerin doğrudan bir katkısının olduğunu söylemek güçtür.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK (104Y163 nolu proje) tarafından desteklenmiştir.

Referanslar

- Batterman, S.A., Peng, C.Y., Braun, J., 2002. Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan. *Atmospheric Environment* 36, 6015–6030.
- Çetin, E., Odabaşı, M., Seyfioglu, R., 2003. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *The Science of the Total Environment* 312, 103–112.
- Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S., Hao, J., 2008. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. *Atmospheric Research* 88, 25–35.
- Elbir, T., Çetin, B., Çetin, E., Bayram, A., Odabaşı, M., 2007. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 133, 149–160.
- Felipe-Sotelo, M., Cal-Prieto, M.J., Gomez-Carracedo, M.P., Andrade, M.J., Carlosena, A., Prada, D., 2006. Handling complex effects in slurry-sampling-electrothermal atomic absorption spectrometry by multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta* 571, 315–323.
- Gao, H.O., 2007. Day of week effects on diurnal ozone/NO_x cycles and transportation emissions in Southern California. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 12, 292–305.
- Glasius, M., Carlsen, M.F., Hansen, T.S., Lohse, C., 1999. Measurements of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tube. *Atmospheric Environment* 33, 1177–1185.
- Godzik, B., 1997. Section 1. Ground level ozone concentrations in the Krakow region, southern Poland. *Environmental Pollution* 98, 273–270.
- Gregg, J.W., Jones, C.G., Dawson, T.E., 2003. Urbanization effects on three growth in the vicinity of New York City. *Nature* 424, 183–187.
- Kourtidis, K.A., Ziomas, I., Zerefos, C., Kosmidis, E., Symeonidis, P., Christophilopoulos, E., Karathanassis, S., Mploutsos, A., 2002. Benzene, toluene, ozone, NO₂ and SO₂ measurements in an urban street canyon in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 36, 5355–5364.
- Itano, Y., Bandow, H., Takenaka, N., Saitoh, Y., Asayama, Y., Fukuyama, J., 2007. Impact of NO_x reduction on long-term ozone trends in an urban atmosphere. *Science of The Total Environment* 379, 46–55.
- Lu, W.Z., Wang, X.K., 2003. Interaction patterns of major air pollutants in Hong Kong territory. *Science of the Total Environment* 324, 247–259.

- Luo, C., St John, J.C., Xiuji, Z., Lam, K.S., Wang, T., Chameides, W.L., 2000. A nonurban ozone air pollution episode over eastern China: observations and model simulations. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 105, 1889–1908.
- Mayer, H., Haustein, C., Matzarakis, A., 1999. Urban air pollution caused by motor traffic. *Advances in Air Pollution Series* 6, 251–260.
- Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M., Onat, L., 2001. Volatile organic compounds in the air of İzmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 35, 753–760.
- Na, K., Moon, K.C., Kim, Y.P., 2005. Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul. *Atmospheric Environment* 39, 5517–5524.
- Pankow, J.F., Luo, W., Bender, D.A., Isabelle, L.M., Hollingsworth, J.S., Chen, C., Asher, W.E., Zogorski, J.S., 2003. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the Unites States. *Atmospheric Environment*, 37, 5023–5046.
- Pehneć, G., Vadjic, V., Hrsak, J., 2005. Measurements of ozone concentrations in Zagreb. *Environmental Monitoring and Assessment* 105, 165–174.
- R&P-Co (Rupprecht and Patashnick Company), Radiello, 2001. *Passive Gas Sampling System for Industrial, Indoor/Outdoor and Personal Exposure Assessment*, 4 pp.
- Ras, R.M., Marce, R.M., Borrull, F., 2009. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. *Science of the Total Environment* 407, 4312–4319.
- Ribas, A., Penuelas, J., 2004. Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the northwestern Mediterranean basin. *Atmospheric Environment* 38, 985–992.
- Saborit, J.M., Cano, V.S., 2008. Assessment of tropospheric ozone effects on citrus crops using passive samplers in a western Mediterranean area. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 124, 147–153.
- Shan, W.P., Yin, Y.Q., Zhang, J.D., Ding, Y.P., 2008. Observational study of surface ozone at an urban site in East China. *Atmospheric Research* 89, 252–261.
- Sillman, S., 1999. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment* 33, 1821–1845.
- Solomon, P., Cowling, E., Hidy, G., Furness, C., 2000. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe. *Atmospheric Environment* 34, 1885–1920.
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2008. Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği, Ankara.
- Zabalza, J., Ogulei, D., Elustondo, D., Santamaria, J.M., Alastuey, A., Querol, X., Hopke, P.K., 2007. Study of urban atmospheric pollution in Navarre. *Environmental Monitoring and Assessment* 134, 1–3.
- Zhang, Y.N., Xiang, Y.R., Chan, L.Y., Chan, C.Y., Sang, X.F., Wang, R., Fu, H.X., 2011. Procuring the regional urbanization and industrialization effect on ozone pollution in Pearl River Delta of Guangdong, China. *Atmospheric Environment* 45, 4898–4906.



Research Article

Investigation of Temporal Variations in Ozone and Nitrogen Dioxide Concentrations Measured at Izmir City Center and It's Surroundings

Yetkin DUMANOGLU✉, Abdurrahman BAYRAM

Dokuz Eylul University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Tinaztepe Campus, 35160 Buca/Izmir

Received: December 27, 2012; Accepted: April 7, 2013

ABSTRACT

Ambient air ozone and nitrogen dioxide were determined by passive samplers located at urban, sub-urban, rural, and industrial sites of Izmir. Weekly samples were collected at 16 sites between January 2007 and April 2008. The highest NO₂ concentrations were measured at urban sites with heavy traffic. The highest ozone concentrations were measured at rural sites. While the highest ozone concentrations were measured in summer, winter concentrations were also relatively high. Correlations between ozone levels and several meteorological parameters such as solar radiation, temperature, and humidity were investigated. Both solar radiation and temperature had a significant correlation with ozone concentrations while humidity had a very low correlation.

Keywords: Ozone, nitrogen dioxide (NO₂), passive sampling, Izmir