

XIII. OTURUM HAVA KIRLİLİĞİ

Oturum Başkanı - Prof. Dr. ORHAN YENİĞÜN

NİLGÜN KUBİLAY
TÜRKAN ÖZSOY
ÖZNUR OĞUZ
E. SEZER TURALIOĞLU

MİNERAL TOZUN DOĞU AKDENİZ ATMOSFERİNDEKİ DEĞİŞİMİ: AFRİKA ÇÖLLERİNDEN UZUN MESAFELİ ATMOSFERİK TAŞINIMIN GÖSTERİLMESİ

Nilgün KUBİLAY¹, Mustafa KOÇAK¹, Emin ÖZSOY¹, A. Cemal SAYDAM²

¹Deniz Bilimleri Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, P.K. 28, 33731,
Erdemli- İÇEL

²TÜBİTAK, Ankara

ÖZET

Doğu Akdeniz'in Türkiye kıyısında bulunan Erdemli (36°N , 34°E) istasyonundan, 1991, 1992, 1996, 1997 ve 1998 yıllarında toplanan atmosferik partikül (aerosol) örneklerinde gerçekleştirilen (mineral tozun atmosferde ıssızücü elementi) analizlerin sonuçları İlkbahar aylarında yüksek Al derişimleri göstermiştir. Üç boyutlu hava küteleri yörüngeleri, dinamiksel denklemelerin yanı sıra toz taşınımında içeren bölgесel bir atmosferik model sonuçları ve uzaktan algılama verileri ile birlikte incelenen ölçüm seti Kuzey Afrika çöllerinden kaynakalan mineral tozun bölgeye özellikle geçiş mevsimlerinde taşındığını göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: doğu Akdeniz, aerosol, mineral toz, uzun mesafeli taşınım.

ARIABILITY OF MINERAL DUST IN THE EASTERN MEDITERRANEAN ATMOSPHERE: ILLUSTRATION OF LONG-RANGE ATMOSPHERIC TRANSPORT FROM THE NORTH AFRICAN DESERTS

ABSTRACT

The analyses of airborne particulate (aerosol) samples collected during the years of 1991, 1992, 1996, 1997 and 1998 at Erdemli (36°N , 34°E) located on the Turkish coast of the eastern Mediterranean has shown higher Al (precursor of mineral dust) concentration in spring time period. The data, complemented by three-dimensional (3D) air mass back trajectories, modelling results and satellite observations suggest that North African desert derived particles are transported to the region during transitional seasons.

Key Words: eastern Mediterranean, aerosol, mineral dust, long-range transport.

GİRİŞ

Doğu Akdeniz'i etkileyen aerosollerin en önemli bileşeni Büyük Sahra' dan taşınan mineral tozdur. Erdemli'de DBE yerleşkesinin liman mendireğinde kurulu bulunan istasyonda Ağustos 1991-Aralık 1992 ve 1996-1998 tarihleri arasında toplanan aerosol örneklerinin eser element konsantrasyonları, mineralojik kompozisyonları ve eş zamanlı hava kütlelerinin yörüngeleri, uzaktan algılama verileri ve uzun mesafeli atmosferik toz taşınım modeli sonuçları ile birlikte incelenerek Doğu Akdeniz'i etkileyen atmosferik taşınım ve bunların kaynak bölgeleri incelenmektedir (Kubilay ve Saydam, 1995; Kubilay ve diğ., 1994; 1997; 2000).

Sahra tozlarında bulunan oligo elementlerin yağmur ve deniz suyunda çözünerek mikroskopik canlılar için kullanıma hazır forma dönüştüğünü varsayırsak, bunların Doğu Akdeniz'de özellikle ilkbahar aylarında eko-sistem döngülerini üzerinde önemli ölçüde etkin olabileceği beklenir.

MATERIAL VE METOD

Atmosferik partikül (aerosol) örnekleri Enstitütü liman mendireğinde bulunan 21 m yükseklikteki kule üzerine yerleştirilmiş olan yüksek debili pompa ile Whatman 41 (20.3 x 25.4 cm) filtre kağıtları üzerinde toplanmıştır. Toplam 739 filtre örneği toplanmış ve HF/HNO₃ karışımı ile özümsenerek çözeltiye geçirilen partikül örneklerindeki Al analizleri için GBC-906 model atomik absorbsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.

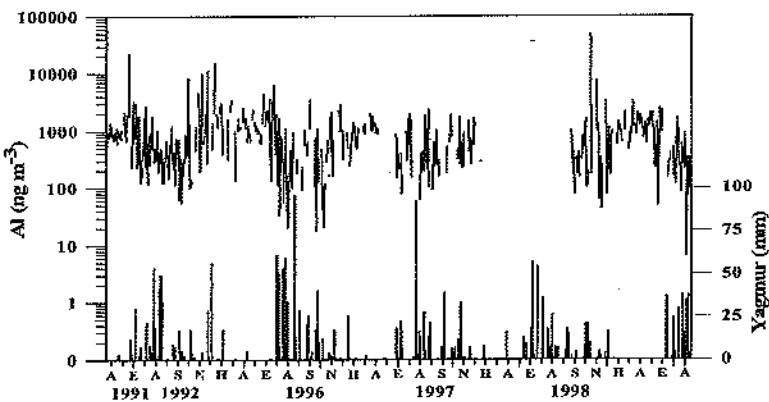
Erdemli istasyonunda toplanan partikül örneklerinin kompozisyonun etkileyen potansiyel kaynak bölgelerinin klimatolojik ölçekte belirlenmesi ve ölçülen Al derişimlerindeki değişimleri açıklayabilmek amacıyla 1989-1998 yıllarını kapsayan zaman dilimi için günlük hava kütlelerinin yörüngeleri hesaplanmıştır. Ayrıca atmosferdeki partikül derişimini etkileyen diğer meteorolojik element olan günlük yerel yağış miktarları ise örnekleme istasyonunun 9 km doğusundaki Erdemli Meteoroloji istasyonundan sağlanmıştır.

Büyük Sahra çölünden atmosferik taşınımı doğu Akdeniz bölgесine taşınarak partikül Al derişimi üzerinde ani değişimlere yol açan mineral toz taşınım sürecini simule edebilmek için Nickovic ve Dobricic (1996) tarafından geliştirilen toz taşınım modeli kullanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

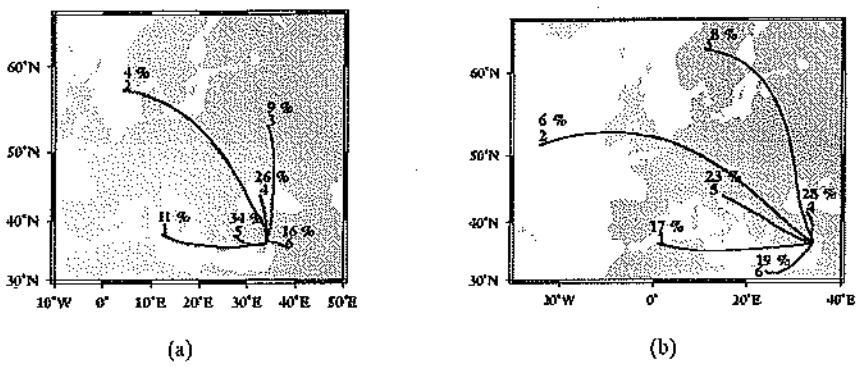
Şekil 1'de Erdemli'de toplanan örneklerde gerçekleştirilen ve mineral toz konsantrasyonu ile orantılı olan Al analizlerinin sonuçları sunulmuştur. Görüleceği üzere Al konsantrasyonları gün ve mevsim bazında ani değişimler göstermektedir. Bu değişimleri etkileyen en önemli faktörler yağış ve hava kütlelerinin kaynak bölgelerindeki değişimdir (Kubilay ve diğ., 1994; 2000; Kubilay ve Saydam, 1995). Atmosferik ölçümleri yorumlayabilmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri, hava kütlelerinin belli bir dönem içindeki geri yörüngelerini modellemektir. Yer seviyesinde örneklenen atmosferik partiküllerin içerdiği kimyasal bileşenlerin uzun mesafeli taşınımını değerlendirmek ve o bölgeye has ortalama hava akım yönünü karakterize edebilmek için hava kütlelerinin geri yörüngeleri hesaplanır. On yıllık bir zaman dilimi için (1989-1998) günlük olarak hesaplanan hava külesi yörüngeleri, istatistiksel yöntem (cluster analysis) kullanılarak gruplara ayrılmış ve Şekil 2'de sunulmuştur. Bu yöntem ile

Erdemli'ye ulaşmadan önceki üç gün içerisinde birbirine benzer yol takip eden günlerin yörüngeleri aynı grup altında toplanarak istasyonu etkileyen hava kütleleri altı ayrı grup altında toplanmıştır. Erdemli istasyonuna atmosferin alt seviyelerinde ulaşan hava kütleleri genellikle lokal kaynaklardandır (Şekil 2a), oysa üst seviyelerden ulaşan hava kütlelerinin Sahra Çölü'nden kaynaklandıkları görülmektedir.



Şekil 1. Erdemli istasyonunda toplanan aerosol örneklerindeki Al derişimi ve günlük yağış miktarı.

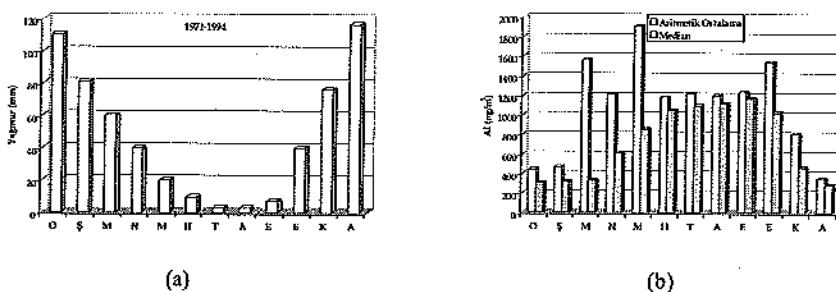
Şekil 1'den görüleceği üzere yağışlar partiküllerin atmosfer kolonundan yıkanaarak yeryüzünde çökelmesine neden oldukları için yağışlı günlerde partikül Al derişimi en düşük seviyelerine ulaşmaktadır. Yağış ile partikül Al derişimi arasındaki ilişkiye daha açık gösterebilme amacıyla Erdemli istasyonuna düşen klimatolojik aylık ortalama yağış miktarları Şekil 3'a sunulmuştur.



Şekil 2. 1989-1998 yılları arasında Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin kaynak bölgeleri.
(a) 900 hPa; (b) 700 hPa.

Yirmi dört yıllık (1971-1994) aylık ortalama yağış miktarlarından görüleceği üzere hazırlanan, temmuz, ağustos ve eylül ayları hemen hemen hiç yağış almamaktadır. En çok yağış alan aylar Akdeniz ikliminin kış ayları olarak tabir edilen Ocak, Şubat ve Aralık

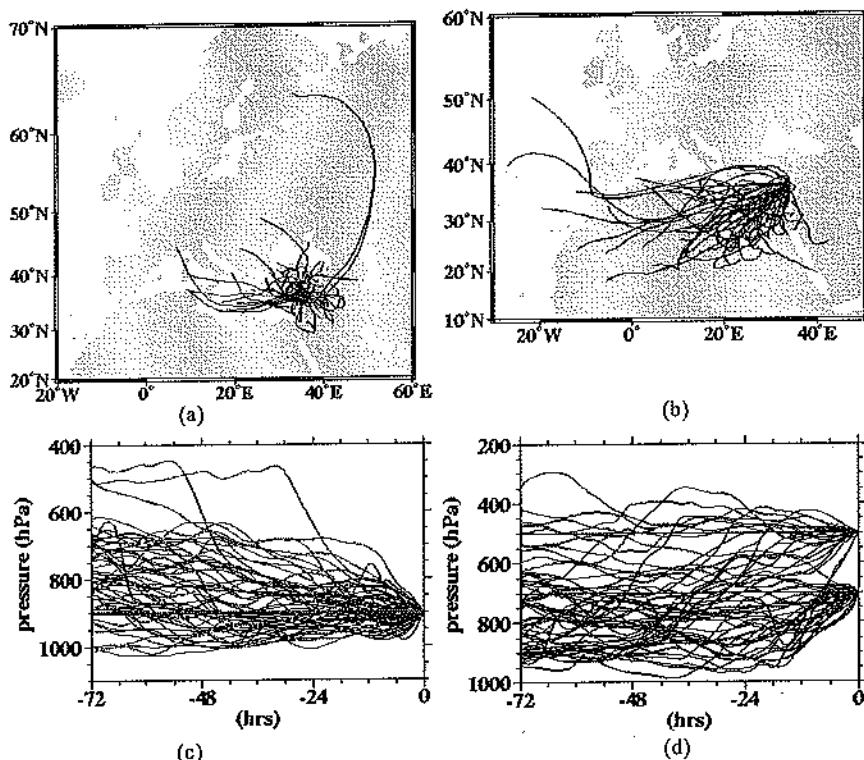
olup daha sonra geçiş mevsimi ayları olarak kabul edilen mart, nisan, Mayıs, ekim ve Kasım aylarıdır. Aylık ortalama yağış miktarı ile partikül Al arasındaki ilişkisi gösteremek amacıyla ilçeye aylık partikül Al derişimleri Şekil 3b'de sunulmuştur. Şekilde aritmetik ortalamanın yanısıra median veya ortanca değerlerinin verilmesinin nedeni günlük Al derişimi dağılımında (bkz. Şekil 1) görülen ekstrem ölümlerden aritmetik ortalamanın etkilenmesi durumlarında bu ekstrem değerlerden etkilenmemeyen median değerlerin aylık ortalamayı daha gerçekçi olarak temsil etmesindedir.



Şekil 3. Erdemli istasyonunda meteorolojik parametre ve partiküllerin zaman serisi.
(a) Aylık yağış ortalaması (mm); (b) Aylık partikül Al derişimi (ng/m^3).

Yağış almayan aylar da (Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül) partikül Al derişiminin aritmetik ortalaması ve median değerlerinin birbirine çok yakın olması bu aylar da Al derişiminin zaman içerisinde çok fazla değişmediğinin bir göstergesidir. Ocak, Şubat ve Aralık aylarında en düşük ortalama partikül Al derişiminin gözlenmesi bu ayların en fazla yağışı alması dolayısı ile atmosferdeki partiküllerin yıkamamasıdır. Aylık aritmetik ortalama ve median değerlerin arasında en büyük fark Mart, Nisan ve Mayıs aylarında gözlelmektedir. Bu ayların kış aylarına nisbeten daha az yağış aldıkları (bkz. Şekil 3b) göz önünde tutulursa partikül Al derişiminin bu aylar içerisindeki zamansal değişimini etkileyen tek unsurun yağışlar olmadığı anlaşılmır. Akdeniz'in güney ve güneydoğu sınırları Afrika kıtasındaki Sahra Çölü ile Asya kıtasındaki Suudi Arabistan ve Suriye çölleri ile kuşatılmıştır. Küçük ve kapalı bir havza olması nedeni ile Akdeniz, komşusu olan ve mineral toz açısından (ki bu mineral tozun atmosferdeki en iyi izsürütü elementleri Al, Si, Fe ve Ca gibi toprak kaynaklı elementlerdir) son derece zengin bu kaynaklardan atmosferik taşınımıla aktarılan toz girdisine oldukça duyarlıdır (Ganor, 1994; Moulin ve diğ., 1998; Kubilay ve diğ., 2000). Bölgedeki klimatolojik koşullar da hava kütelerinin sistematik olarak özellikle İlkbahar aylarında kuzey Afrika üzerinden kaynaklanan ve beraberinde mineral toz taşıma kapasitesine sahip olan Saharav sıklıklarının geçişini göstermektedir (Alpert ve diğ., 1990). Bu çalışmada Al derişimi atmosferik mineral toz yükünün göstergesi olarak kullanılmıştır. İlkbahar aylarında ölçülen 1000 ng m^{-3} Al derişimi, doğu Akdeniz atmosferinde Sahra çöl tozlarının varlığını gösteren kimyasal izleyicinin eşik değeri olarak kabul edilmiştir. Bu günlerde Erdemli istasyonuna 900 hPa basınç seviyesinde ulaşan hava kütelerinin yörüngelerinin hemen hemen tamamı Afrika dışındaki kaynakları göstermektedir (Şekil 4a). Aynı günlerde atmosferin daha üst seviyelerinde (700 ve 500 hPa) Erdemli'ye ulaşan hava kütelerinin tamamı ise Kuzey Afrika'dan kaynaklanmaktadır (Şekil 4b).

484 Mineral Tozun Doğu Akdeniz Atmosferindeki Değişimi: Afrika Çöllerinden Uzun Mesafeli Atmosferik Taşının Gösterilmesi

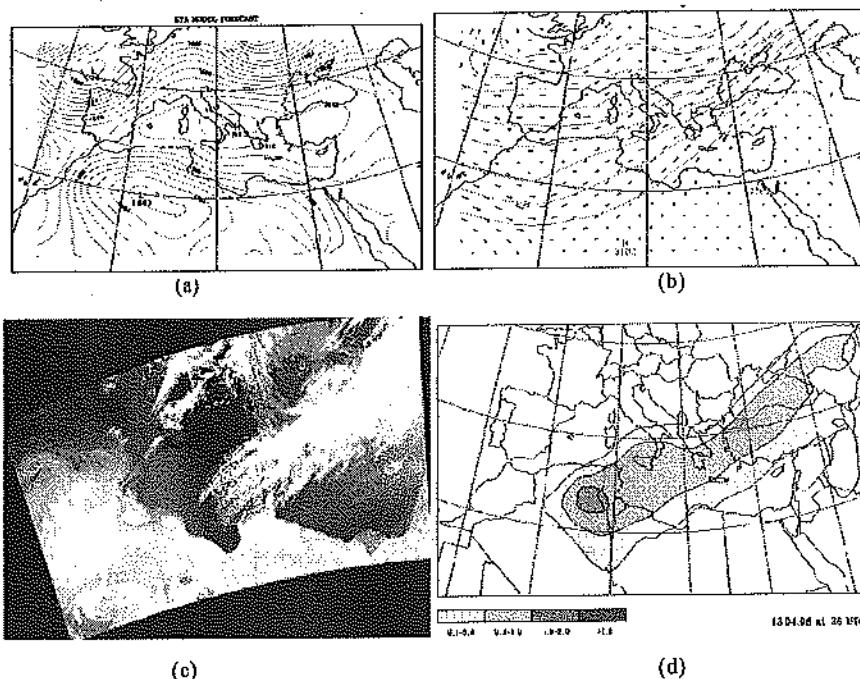


Şekil 4. İlbahar aylarında Erdemli istasyonunda ölçülen yüksek Al derişimlerine karşılık gelen günlerin hava kütlelerinin üç günlük geri yörüngeleri. (a) 900 hPa basınç seviyesinde Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yatay düzlemdeki yörüngeleri; (b) 700 ve 500 hPa basınç seviyelerinde Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yatay düzlemdeki yörüngeleri; (c) 900 hPa basınç seviyesinde Erdemli'ye ulaşan hava kütlerinin dikey hareketleri; (d) 700 ve 500 hPa basınç seviyelerinde Erdemli'ye ulaşan hava kütlerinin dikey hareketleri.

Aynı hava kütlelerinin dikey yöndeki hareketleri incelendiğinde 900 hPa basınç seviyesinde Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin alçalarak (antisiklonik) hareket ettiği gözlemlenirken 700 ve 500 hPa'da Erdemli'ye ulaşan hava kütlelerinin yükselerek (siklonik) hareket ettiği görülmüştür (bknz. Şekil 4c ve 4d). Ayrıca Erdemli'ye yüksek seviyelerde ulaşan bu hava kütlelerinin Afrika üzerinde iken yere yakın seviyelerde olmaları bu hava kütlelerinin yerden çöl tozu kaparak yükseltmiş olduklarını göstermektedir. Bu tip hareketler, atmosferde cephelerin varlığını göstermektedir. Atmosferik cephelerin bulunduğu bölgelerde yağışların ve dikey yöndeki hareketlerin artması beklenir. Bu da atmosferin üst tabakalarında uzun mesafeli taşınan mineral tozun yağış ve kuru çökelme mekanizmaları ile yer yüzeyine çökelmesine neden olmaktadır.

Burada sunulan örnekleme süresi içerisinde mart, nisan ve Mayıs aylarında toplam 164 örnek toplanmış ve Al analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerin 64'nün Al derişimlerinin median değeri 1412 ng m^{-3} olup aritmetik ortalama değeri yaklaşık iki mislidir (3422 ng m^{-3}). Kalan 100 örnek'in median değeri 300 ng m^{-3} olup aritmetik ortalama değeri 325 ng m^{-3} tür ve kış ayları ortalamasına çok yakındır.

Erdemli'de olduğu gibi kıyı bölgelerinde bulunan örnekleme istasyonlarından elde edilen veriler tek bir noktayı temsil ettikleri için sonuçların tüm basen ölçüğine yayılması hatalıdır. Bu neden ile atmosfer yolu ile denizler üzerine taşınan ve deniz yüzeyine çöken materyalin (uzun mesafeli taşınan çöl tozunda olduğu gibi) bölgesel etki alanlarının belirlenmesi amacı ile sayısal modelleme ve uydu gözlemleri kullanılmalıdır.



Şekil 5. 14 Nisan 1998 Erdemli istasyonunda gözlenen mineral toz taşımına ait model simulasyon sonuçları ve uydu fotoğrafı. (a) Tahmin edilen deniz seviyesi basınç dağılımı, (b) Tahmin edilen 700 hPa atmosfer seviyesindeki rüzgarlar ve eşdeğer basınç eğrileri, (c) NOAA-AVHRR uyusunun vis kanalından alınan resim, (d) Tahmin edilen toz dağılımı

14 Nisan 1998 tarihinde Erdemli istasyonunda yüksek Al derisi gözlenmiş (7554 mg m^{-3}) ve hava kütlelerinin yörüngeleri kontrol edilerek bölgeye Sahra çölünden mineral toz taşındığı anlaşılmıştır. Model simülasyonu ile 14 Nisan 1998 saat 12:00 için tahmin edilen deniz seviyesindeki basınç dağılımı Afrika üzerinde alçak basınç merkezinin varlığını doğrulamaktadır (Şekil 5a). Ayrıca serbest troposferde (700 hPa) batı Afrika üzerindeki rüzgarların orta Akdeniz üzerinden geçerek Karadeniz'e doğru estiği ve atmosfer yolu ile adı geçen denizler üzerine çöl tozu taşımaya elverişli bir meteorolojik yapı gösterdiği model tahmin sonuçlarında görülmüştür (Şekil 5b). 14 Nisan 1998 saat 12:00 da NOAA-AVHRR uyusunun görünürlük kanalından kaydedilen resim (Şekil 5c) Afrika üzerinden kaynaklanarak Akdeniz uezinden geçen siklonik yapının su bulutunu ve taşıdığı mineral tozu göstermektedir. Şekil 5d ise model ile tahmin edilen toz bulutu dağılımını göstermektedir. Ayrıca daha önce Kubilay ve Ark. (1995) tarafından yer ölçümü ile gösterilmiş olan Karadeniz'e Sahra çölü tozu taşımımı model simülasyonunda da görülmektedir. Bu ise yalnız Doğu Akdeniz'in değil Karadeniz'in de Sahra Çölü tozlarına maruz kaldığının işaretidir.

SONUÇLAR

Oldukça dinamik bir yapısı olan doğu Akdeniz atmosferinde zaman serisi partikül Al değişimini ölçümü gerçekleştirilmiş ve kontrol eden meterolojik faktörler incelenmiştir. Atmosferdeki mineral tozun iz sürücü elementi olan Al elementinin gün ve mevsim bazında önemli ve ani değişimler gösterdiği görülmüştür. Bu değişimi etkileyen en önemli parametreler yağışlar ve bölgeye Sahraw sıklonu ile durbeler (episod) biçiminde taşınan Afrika çölünden kaynaklanan mineral tozudur. Hava kütüflerinin üç boyutlu geri yörüngelerinin yardımı ile Sahara çöl tozumun doğu Akdeniz'e taşımının serbest troposferde ve siklonik geçişler esnasında olduğu gösterilmiştir. Bu tozlar Al elementinin yanı sıra Fe ve fosfat gibi deniz ortamındaki birincil üretimi sınırlayıcı besin tuzlarında da zengindir. Dolayısı ile bu mineral toz deniz yüzeyine çökeldiğinde ortamda mikroskopik canlıların üretimini etkileyebilme potensiyeline sahiptir. Bu olasılığı araştırmak için toz taşımım modeli ve uydular ile uzaktan algılama teknikleri kullanılarak atmosfer yolu ile taşınan tozun bölgesel ölçekte etki alanı incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- ALPERT, P., B. U. NEEMAN and Y. SHAY-EL, 1990: Climatological analysis of Mediterranean cyclones using ECMWF data. *Tellus, Ser. A.*, 42, 65-77.
- GANOR, E., 1994: The frequency of Saharan dust episodes over Tel Aviv, Israel. *Atmospheric Environment*, 28, 2867-2871.
- KUBİLAY, N., S. YEMENİCİOĞLU and A. C. SAYDAM, 1994: Trace metal characterization of airborne particles from the Northeastern Mediterranean. *Fresenius Environ. Bull.*, 3, 444-448.
- KUBİLAY, N. and C. SAYDAM, 1995: Trace elements in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean; Concentrations, sources, and temporal variability. *Atmospheric Environment*, 29, 2289-2300.
- KUBİLAY, N., S. YEMENİCİOĞLU and A. C. SAYDAM, 1995: Airborne material collections and their chemical composition over the Black Sea. *Mar. Poll. Bull.*, 30, 475-483.
- KUBİLAY, N.N., A.C. SAYDAM, S. YEMENİCİOĞLU, G. KELLING, S. KAPUR, C. KARAMAN and E. AKÇA, 1997: Seasonal chemical and mineralogical variability of atmospheric particles in the coastal region of the Northeast Mediterranean. *Catena*, 28: 313-328.
- KUBİLAY, N., S. NICKOVIC, C. MOULIN and F. DULAC, 2000: An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 34/8, 1293-1303.
- MOULIN, C., B. LAMBERT, U. DAYAN, V. MASSON, M. RAMONET, P. BOUSQUET, M. LEGRAND, Y. J. BALKANSKI, W. GUELLE, B. MARTICORENA, G. BERGAMETTI and F. DULAC, 1998: Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *J. Geophys. Res.* 103, 13137-13144.
- NICKOVIC, S. and S. DOBRICIC, 1996: A model for long-range transport of desert dust. *Monthly Weather Review*, 124, 2537-2544.

DOĞU AKDENİZ ATMOSFERİNDE TEMEL ASİDİK BİLEŞENLER

Türkan ÖZSOY*, Nilgün KUBİLAY**, A. Cemal SAYDAM***

* Mersin Üniv., Fen-Ed. Fak., Kimya Bölümü, Çiftlikköy Kampüsü, 33342,
Mersin, İÇEL

** ODTÜ, Deniz Bilimleri Enstitüsü, P.K.28, Erdemli, 33731, İÇEL

*** TÜBİTAK, Atatürk Bulvarı, No.221, 06100, Kavaklıdere, ANKARA

ÖZET

Doğu Akdeniz kıyısında, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü Erdemli Yerleşkesi'nden toplanan günlük atmosferik partikül (aerosol) örneklerinde eser element (Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, Co, Cd, Cr, Pb, Ni, V, Zn) analizleri ile temel anion (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) analizleri gerçekleştirilmiştir. ODTÜ-DBE'de 1991 yılında başlatılan uzun vadeli aerosol izleme çalışmaları, bölgenin özellikle İlkbahar ve sonbahar aylarında episodik olarak Sahara Çölü kaynaklı mineral toz taşımımı etkisi altında olduğunu ortaya koymuştur. Aerosol sülfat ve nitrat derişimleri belli bir mevsimsel değişim sergilemektedir. Dünyo genelinde yapılan benzeri çalışmalarla bir kıyaslama yapılacak olursa elde edilen ortalama aerosol sülfat derişimi en yüksek değerler arasında yer almaktadır. Hava kütlesi geri yönüngelciler dayalı bazı örnek olayları için, aerosol sülfat ve nitrat derişimleri ile Zn, Cd ve Pb gibi antropojenik elementlerin yerkabuguına göre zenginleşme faktörleri izleyici olarak kuşlanılmış ve Levant Basen'i nde deniz tuzundan kaynaklanmayan sülfatın (sss-sülfat) biyojenik kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aerosol nitrat, sss-sülfat, Dimetil sülfür (DMS), Cocco lithophorid patlaması, Doğu Akdeniz, Levant Basen'i

ABSTRACT

Daily aerosol samples collected at Erdemli on the southern coast of Turkey during the October 1991-December 1992 period were analyzed to determine concentrations of trace metals (Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, Co, Cd, Cr, Pb, Ni, V, Zn) and Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions. The chemical compositions of aerosols, together with air mass trajectory analyses reveal sporadic dust transport from the Sahara during spring and fall. The mean non-sea-salt-sulfate (sss- SO_4^{2-}) concentration was found to be one of the highest among the reported values for rural areas worldwide. Case studies, based on back trajectory analyses, sss- SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations and crustal Enrichment Factors of anthropogenic elements like Zn, Cd and Pb are used as tracers in order to identify the biogenic versus anthropogenic sources of sss- SO_4^{2-} in the Levantine basin of the eastern Mediterranean.

GİRİŞ

Doğal ya da antropojenik yollarla atmosfere salınan SO_x ve NO_x gazları, atmosferdeki temel asidik bileşenlerin önsürücüleridir. Bu gazların oksitlenme ürünleri olan sülfürik (H_2SO_4) ve nitrik (HNO_3) asitler atmosferdeki su içinde çözündüklerinde ortama H^+ iyonları sağlayarak asitliği artırırken gaz fazındaki önsürücüler, SO_4^{2-} ve NO_3^- anyonlarına dönüsürler. Bu anyonlar aynı zamanda atmosferdeki sülür ve azot'un son oksitlenme ürünleri olup yağmur sularının asitliğini artıran en temel bileşenlerdir (Galloway ve diğerleri, 1982). Sulfat aerosollerini denizsel, volkanik, biyojenik ya da antropojenik kaynaklı olabilirken nitrat, büyük ölçüde antropojenik yollardan atmosfere salınır, ayrıca açık okyanus bölgelerinde stratosferik karışım esnasında yıldırımlar tarafından da üretilmektedir (Legrand ve Delmas, 1986). Sulfat aerosollerinin biyojenik kaynakları arasında dimetil sülür (DMS) gibi indirgenmiş sülür gazları, atmosferik nss-sulfat (deniz tuzundan kaynaklanmayan sulfat) bütçesinin önemli bir kesimini oluşturur (Cline ve Bates, 1983; Charlson ve diğerleri, 1987). Phaeocystis pouchetti (dinoflagellates) ve Emiliana huxleyi (coccolithophores) gibi bazı belirli fitoplankton türleri okyanuslardaki en önemli DMS üreticileridir (Turner ve diğerleri, 1988; Matrai ve Keller, 1993). Atmosferik DMS ile bu bileşığın oksitlenme ürünlerini olan MSA (metan sulfonik asit) ve nss-sulfat derişimleri arasında, özellikle İlkbahar ve yaz aylarında, güçlü bir korelasyon olduğu bildirilmiştir (Prospero ve diğerleri, 1995). Molar MSA/nss-sulfat oranı, biyojenik DMS kaynaklı nss-sulfat fraksiyonunun belirlenmesinde önemli bir parametredir ve bu oran ekvatora yakın enlemlerde % 6,5'dan daha yüksek enlemlerde % 100'e kadar değişebilmektedir (Berresheim, 1987).

Erdemli'ye ait eser element verilerinin Batt Akdeniz'den elde edilen verilerle kıyaslanması, doğu Akdeniz Basen'i'nin antropojenik emisyonlardan ziyade kuzey Afrika'dan kaynaklanan mineral tozun etkisi altında olduğunu göstermektedir (Kubilay ve Saydam, 1995). Doğu Akdeniz aerosollerini, batı Akdenizdeki lere oranla antropojenik Pb ve Zn bakımından daha az zenginleşmeye uğramıştır (Kubilay, 1996). Eser element sonuçlarının aksine, Erdemli'de ölçülen nss-sulfat derişimleri batı Akdeniz'de ölçülen değerlerden daha yüksektir, ve bu sonuçlar yine bir doğu Akdeniz istasyonu olan Finokalia'da (Girit) ölçülen değerlere (Mihalopoulos ve diğerleri, 1997) çok yakındır. Batı Akdeniz değerlerine kıyasla Erdemli aerosollerinde bulunan nispeten düşük antropojenik eser element derişimleri, özellikle alışılmadık ölçüde yüksek nss-sulfat derişimlerinin gözleendiği yaz aylarında, denizsel kaynaklı biyojenik DMS'in aerosol nss-sulfat bütçesine katkıda bulunan baskın bir kaynak olduğu izlenimini uyandırmaktadır.

KULLANILAN YÖNTEM

Aerosol örnekleri, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü İlimanındaki mendirekten, deniz seviyesinden 22 m yükseklikteki bir kuleye yerleştirilen yüksek emiș güçlü bir hava pompası ile (Hi-Vol GMWL-2000, hava emiș hızı: $1 \text{ m}^3 \text{ dk}^{-1}$) toplanmıştır. Bu amaçla 20 ' 25 cm boyutlarında Whatman 41 filtre kağıtları kuilanılmış ve toplam olarak 303 aerosol filtre örneği analiz edilmiştir (Kubilay ve Saydam, 1995). Temel anyon analizleri ODTÜ-Çevre Mühendisliği Bölümü'nün Ankara'daki laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Filtre kağıtlarının $\frac{1}{4}'\text{ü}$ 50 mL^{-1} çift-distile saf su içinde 30 dk süre ile ultrasonik çalkalayıcı içersinde tutularak özütlənmiş ve sulu kesim $0.2 \mu\text{m}$ gözenek genişliğindeki sellüloz asetat filtre kağıtlarından hafif vakum uygulanarak süzülmüşür.

Klorür, sülfat ve nitrat anyonlarının analizinde ise VYDAC 302 IC anyon kolonu ile donatılmış Varian Model 2010 HPLC kullanılmıştır. Örneklerde uygulanan yöntemin aynısı blank örneklerin de uygulanmış ve ölçülen tüm anyonlar için Whatman-41 filtre kağıtlarından gelen katının ihmali edilebilir bir seviyede olduğu gözlenmiştir. Analitik sonuçların doğruluğu Dünya Meteoroloji Örgütü-Yağmur Referans Laboratuvarı (WMO-Precipitation Reference Laboratory) tarafından hazırlanan simülle yağmur suyu örneklerinin analizi ile test edilmiştir. Klorür, nitrat ve sülfat iyonları için analitik kesinlik sırasıyla %12, %3 ve %10 seviyesinde bulunmuş, bu iyonlar için tayin edilebilen en düşük derişimler sırası ile 0.50, 0.25 ve 0.20 mg/L olarak saptanmıştır. Sınır tabakası içinde hareket eden (900 ve 850 hPa barometrik basınç seviyesinde) ve saat 12:00'de Erdemli'ye ulaşan hava kütelerinin 3-günlük ve 3-boytutlu geri yörüngeleri her bir örneklemeye günü için hesaplanmış ve bu hesaplamada İngiltere'nin Reading kasabasında bulunan ECMWF'e ait rüzgar alanları arşivinden yararlanılmıştır.

SONUÇ

Atmosferik nss-sülfat derişimleri, toplam sülfat derişiminden deniz tuzundan kaynaklanan sülfat derişiminin çıkarılmasıyla elde edilmiş ve bu amaçla temelde, deniz tuzundan kaynaklanan klorür derişimleri kullanılmıştır (Ayers ve diğerleri, 1991):

$$\text{nss-SO}_4^{2-} = (\text{SO}_4^{2-})_{\text{toplam}} - (\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^{\text{l}})_{\text{denizsuyu}} \cdot (\text{Cl}^{\text{l}})_{\text{toplam}}$$

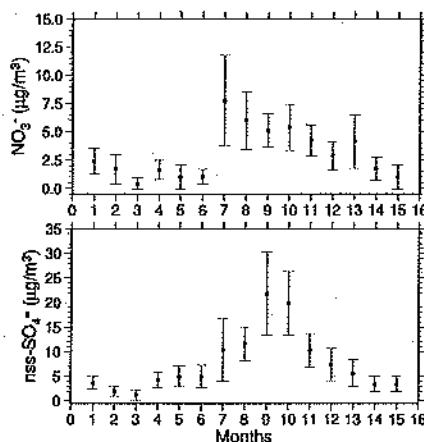
Deniz tuzundaki $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^{\text{l}}$ oranı, deniz suyu için verilen 0.1401 oranı (Riley ve Skirrow, 1975) ile aynı kabul edilmiş ve atmosferdeki toplam sülfat derişimlerine deniz tuzundan kaynaklanan sülfat katkısının ortalama %10 seviyesinde olduğu bulunmuştur. Tüm örneklerde ait ortalama iyon derişimleri Tablo 1'de sunulmuştur. Ortalama nss-sülfat derişimi, dünya genelinde kırsal alanlar için rapor edilen en yüksek değerler arasındadır. Erdemli'de ölçülen nss-sülfat derişimleri batı Akdeniz'de ölçülen değerlerden daha yüksek olup yine bir doğu Akdeniz istasyonu olan Finokalia'da (Girit) bulunan değerlere (Mihalopoulos ve diğerleri, 1997) oldukça yakındır.

Tablo 1. Erdemli aerosollerinde ölçülen temel anyon derişimlerine ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ait istatistiksel sonuçlar

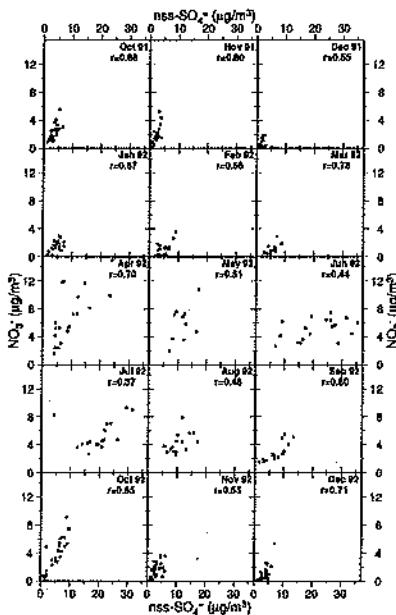
Anyon	Arit. Ort.	Geo. Ort.	Medyan	Min.-Max.
Cl ⁻	5.55 ± 11.3	1.24 ± 1.50	2.13	0.02 – 110
NO ₃ ⁻	2.74 ± 2.73	1.05 ± 1.34	1.90	0.01 – 15.04
SO ₄ ²⁻	7.31 ± 6.52	4.14 ± 1.17	5.48	0.82 – 35.46
nss-SO ₄ ²⁻	6.57 ± 6.54	2.12 ± 1.89	4.47	0.00 – 35.28

Aerosol nitrat ve nss-sülfata ait aylık ortalamalar Şekil 1'de sunulmuştur ve her iki anyon da belirgin bir mevsimsel değişim sergilemektedir.

Atmosferik nitrat ve nss-sülfat derişimleri arasındaki aylık ilişki Şekil 2'de görülmektedir. Bu iki temel anyon sonbahar, kış ve erken bahar aylarında genelde çok iyi bir korelasyon içindedir ($r = 0.75$) ve bu durum iki anyonun kaynak türlerinin/emisyon miktarlarının ve/veya uğradıkları atmosferik süreçlerin benzer ya da ortak olduğu izlenimini uyandırmaktadır. Şekil 2'de bu korelasyonun yaz aylarında (Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos 1992) bozulduğu ($r = 0.34$) görülmektedir. Bunun bir nedeni her iki anyon için de ortak olmayan kaynaklardan (örneğin nss-sülfat için denizsel biyojenik kaynaklar) ileri gelen katkılar olabilir.



Şekil 1. Erdemli'de bulunan aerosol nitrat ve nss-sülfat derişimleri aylık ortalamaları ile bu ortalamaların standart sapmaları. Yatay eksende sayılar Ekim 1991-Aralık 1992 arasındaki aylara karşı gelmektedir.

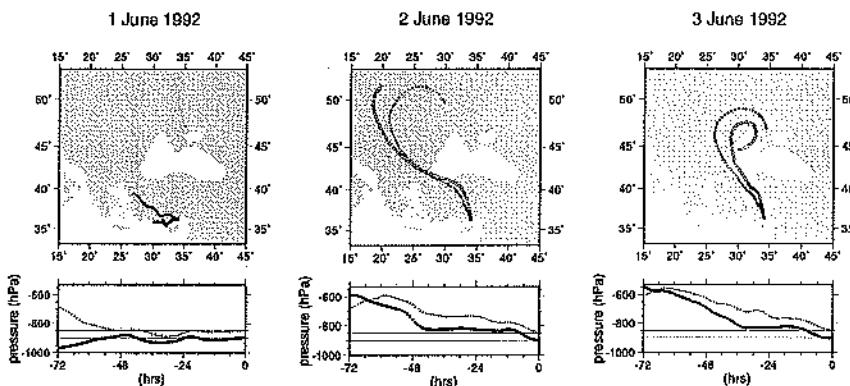


Şekil 2. Erdemli'de atmosferik nitrata karşı nss-sülfat derişimlerinin aylara göre değişimi.

Elementler için hesaplanan Zenginleşme Faktörleri (Enrichment Factors, EFs) aerosollerdeki eser elementlerin yerkabuguña ya da denizsel kaynaklarına oranla ne ölçüde zenginleşikleri hakkında bilgi verir (Chester ve diğerleri, 1993). Herhangi bir element (x)'in yerkabuguña göre zenginleşme faktörü; $\text{EF}_{\text{yer kabuğu}} = (\langle x \rangle_{\text{aerosol}} / \langle x \rangle_{\text{yer kabuğu}})$ şekilde hesaplanır (Zoller ve diğerleri, 1974). Atmosferde zenginleşmeye uğramış elementler arasında özellikle Zn, Cd ve Pb daha ziyade antropojenik kaynaklardan salınımaktadır ve Erdemli (doğu Akdeniz) aerosollerinin bu elementler açısından batı Akdeniz aerosollerine oranla daha az zenginleşikleri görülmüştür

(Kubilay, 1996). Antropojenik eser elementler işin gözlenen bu durumun aksine, Erdemli aerosollerinde, batı Akdeniz için rapor edilen değerlere kıyasla daha yüksek nss-sülfat derişimleri ölçülmüştür ve bu sonuç doğu Akdeniz Baseninde denizsel biyojenik sülfat kaynaklarının daha baskın olduğu düşüncesini uyandırmaktadır. Biyojenik nss-sülfat kaynaklarının katkısını niceł olarak belirleyebilmek ancak MSA analizi ile mümkün değildir. Bu çalışmada biyojenik nss-sülfatın varlığını nitel olarak ortaya koyabilmek için temelde antropojenik kökenli olan Zn, Cd ve Pb elementlerine ait zenginleşme faktörleri izleyici olarak kullanılmış, aerosol nitratın da temelde antropojenik kökenli olduğu düşünülmüştür.

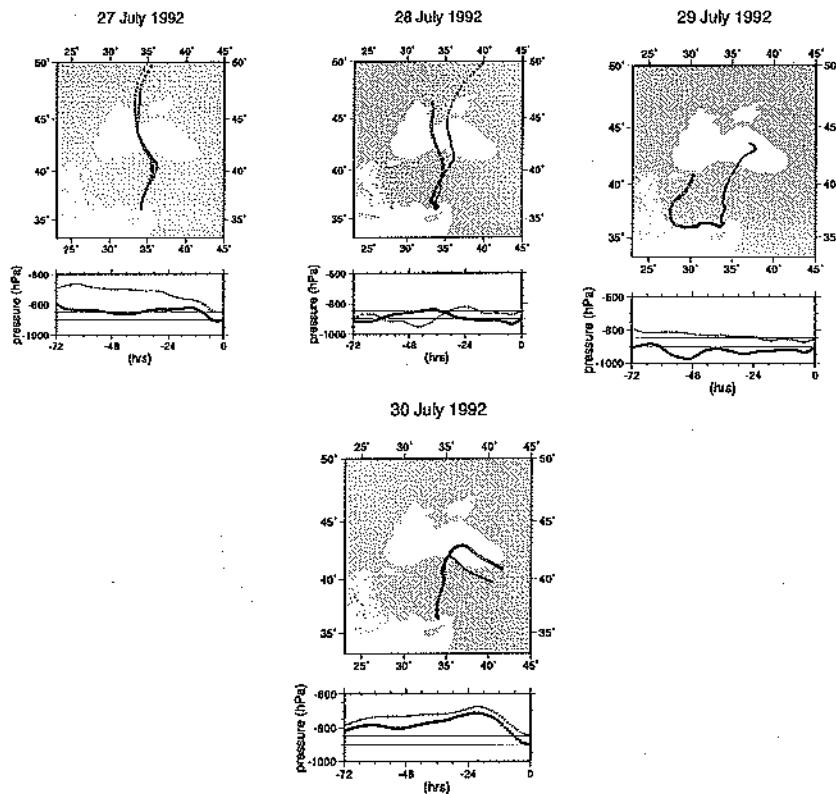
1, 2 ve 3 Haziran 1992 tarihleri için hesaplanan hava kütelerinin 3 günlük 3-Boyutlu geri yörüngeleri Şekil 3'de sunulmuştur. Şekil 3-a'da hava kütelerinin sınır tabakası içinde ve deniz üzerinde harket ettiği görülmektedir. Yağışın olmaması ve hava kütelerinin oldukça kısa bir yol izlemesi, bileşenlerin yerel atmosferde birikmesini sağlamış ve bunun neticesinde 1 Haziran örneğinde ölçülen nss-sülfat derişimi, Mayıs 1992 ayı ortalamasının ($11.6 \pm 3.4 \mu\text{g/m}^3$) yaklaşık 3 katına yükselmiştir.



Şekil 3. 1-2-3 Haziran 1992'de 900 ve 850 hPa barometrik basınç seviyelerinde Erdemli'ye ulaşan hava kütelerinin izlediği yolu gösteren yatay ve dikey yöndeki projeksiyonlar.

Bunu izleyen günlerde (2 ve 3 Haziran) ise her iki seviyedeki hava küteleri alçalan bir hareket sergilemişlerdir. Sinoptik ölçekte alçalan hava hareketi, antisiklonik bir oluşum ile buna eşlik eden durağan koşulları simgeler. 2 ve 3 Haziran günlerinde hava kütelerinin kirletici taşıma kapasitesi büyük bir olasılıkla minimum seviyededir çünkü Şekil 3'den de görülebileceği gibi hava küteleri, kirletici derişimlerinin genelde düşük olduğu üst atmosferde hareket etmişlerdir ve sadece yerel yüzeysel kaynaklardan salınan kirleticiler atmosferde birikime uğramıştır. Dolayısı ile, bu tarihlerde nss-sülfat derişimlerindeki artış paralel olarak aerosol nitrat derişimlerinde gözlenen kademeli artış, temel anyonların yerel atmosferde birikimini sağlayan durağan koşullara bağlanabilir.

27-28 Haziran 1992'de hava kütelerinin Karadeniz üzerinde hareket ettiği görülmektedir. Bu tarihler aynı zamanda Temmuz 1992'de gerçekleştirilen CoMSBlack-92 seferi sırasında gözlenen yoğun coccolithophore, E. Huxleyi bloom'u ile çakışmaktadır (Vladimirov ve diğerleri, 1997). Tüm Karadeniz'i kaplayan bu coccolith (bloom) patlamasının 1923'den beri gözlenen en şiddetli patlama olduğu ve normalde kış sahanlığı bölgelerinde gözlenmesi gerekirken Karadeniz'in en derin orta bölgelerinde



Şekil 4. 27-28-29-30 Temmuz 1992'de 900 ve 850 hPa barometrik basınç seviyelerinde Erdemli'ye ulaşan hava kütleyerinin izlediği yol gösteren yatay ve dikey projeksiyonlar.

meydana geldiği bildirilmektedir. Bloom esnasında minimum Secchi disk görünürlük derinliği (Z_d) 6.2m ölçülmüştür. Karadeniz'in kuzeyinde aynı sıralarda gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise tür tayini yapılmış ve baskın fitoplankton türünün % 91.4'lük bir oranda coccolithophorid olduğu saptanmıştır. Bu değer 1987-1992 dönemine ait en yüksek orandır (Mankovsky ve diğerleri, 1996). Deniz suyuna sütlü turkuaz rengini veren bu şiddetli bloom aynı zamanda R/V Bilim'in 3-26 Temmuz 1992 Karadeniz seferi sırasında gemi personeli tarafından da gözlenmiştir.

Şekil 4'de 29 Temmuz'da 900 hPa seviyesindeki hava kütleyerinin yön değiştirdiği, aynı tarihlerde zengin bir biyojenik sülfat kaynağı olan Karadeniz üzerinde değil de güney-batı Anadolu kıyıları üzerinde hareket ettiği görülmektedir. 29 Temmuz'a ait örneğin sülfat içeriği ise önceki iki güne ait örneklerden yaklaşık 7 misli daha düşüktür. Ertesi gün, 30 Temmuz'da ise hava kütleyerinin yeniden yön değiştirdiği, doğu Karadeniz üzerinden kaynaklandığı ve bunun sonucunda sülfat derişiminde yeniden 5 misli bir artış olduğu gözlenmiştir. Bloomun azalan şiddeti ve/veya ölçüme bağlı olarak 30 Temmuz'da (27-28 Temmuz örneklerine göre) nispeten düşük nss-sülfat derişimi ölçülmüştür. Yukarıda sunulan episodlara ait aerosol nitrat, nss-sülfat, Al derişimleri ile antropojenik elementlerin zenginleşme faktörleri Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Ömek episodlar sırasında ardıl toplanan örneklere ait aerosol nitrat, nss-sülfat, alüminyum derişimleri (mg/m^3) ile antropojenik elementlere ait zenginleşme faktörleri (EF) ve bu parametrelerin yaz mevsimine ait geometrik ortalamaları.

Tarih	nss-sülfat	nitrat	Al	EF_{ca}	EF_{ca}	EF_{rb}
<i>Hava küteleri Doğu Akdeniz'i süpüren aerosol örnekleri</i>						
1 Haziran 1992	28.68	3.05	1957	9.01	122.0	70.6
2 Haziran 1992	33.40	4.46	1628	5.42	131.4	76.8
3 Haziran 1992	35.28	6.05	1751	4.03	122.2	161.7
Yaz Geo. Ort.	12.57	4.06	1213	30.8	142.4	193.4
<i>Hava küteleri Karadeniz ve Anadolu Yarımadasını süpüren örnekler</i>						
27 Temmuz 1992	29.29	9.34	1005	97.3	233.4	104.8
28 Temmuz 1992	31.44	8.99	1082	93.6	247.2	334.7
29 Temmuz 1992	4.24	8.29	1170	206.6	541.6	135.0
30 Temmuz 1992	21.79	6.06	1630	65.0	174.2	101.0

Doğu Akdeniz'i süpüren hava kütelerinin taşıdığı aerosol örnekleri, deniz havasında mevcut aerosollerin karakteristik özelliklerini taşımaktadır; ömeklerin nitrat derişimleri düşüktür ve antropojenik elementlerce zenginleşmemiştir ya da az zenginleşmiştir. Diğer yandan, Karadeniz ve Anadolu Yarımadasını süpüren hava kütelerinin taşıdığı aerosol örneklerinin antropojenik elementler bakımından oldukça fazla zenginleştiği, ve nitrat derişimlerinin de yaz ortalamasının üzerinde olduğu görülmektedir (Tablo 2). Temmuz ayına ait bu örneklerin zenginleşme faktörleri birbirleri ile tutarlı olup örnekler üzerindeki antropojenik etki açıkça ortadadır. Bu durumda, örneklerin nss-sülfat derişimlerinin de birbirine yakın seviyelerde olması gerektiği düşünülebilir. Oysa 29 Temmuz'da hava kütelerinin yön değiştirmesine bağlı olarak nss-sülfat derişiminde 7 misli bir azalma gerçekleşmiştir. Bu ani düşüş, aynı gün sınır tabakası içinde seyreden hava kütelerinin biyojenik sülfat kaynağı olan Karadeniz üzerinde hareket etmemesi, dolayısı ile bu örneğin sülfat bütçesine biyojenik kaynaklardan herhangi bir katkının olmaması ile açıklanabilir. Sadece Temmuz ayı sonlarında örneklenen bu dört ardıl aerosol örneği dikkate alındığında, 29 Temmuz'da ölçülen $4.24 \text{ mg}/\text{m}^3$ nss-sülfat derişiminin background antropojenik sülfat olduğu ve 27-28-30 Temmuz günleri ortalaması olan $27.50 \text{ mg}/\text{m}^3$ ün hem antropojenik hem de denizsel biyojenik kaynaklı nss-sülfat olduğu varsayıldığında Karadeniz'in özellikle, coccolithophorid patlamaları esnasında episodik olarak, atmosferik nss-sülfat bütçesine yaklaşık % 85 oranında katkıda bulunabilen zengin bir biyojenik kaynak olduğu sonucuna varılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü'nde yürütülen TÜBİTAK-YDABÇAG-462/G projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Temel anyon analizleri için her türlü laboratuvar olanlığını sağlayan ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Gürdal TUNCEL'e, meteorolojik analizler ile hava küteleri geri yönüngeleri çizim programındaki yardımları için ODTÜ-DBE öğretim üyesi Prof. Dr. Emin ÖZSOY'a teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- Ayers, G. P., Ivey, J. P. and Gillett, R. W. (1991), "Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air", *Nature*, 349, 404-406.
- Berresheim, H. (1987), "Biogenic sulfur emissions from the Subantarctic and Antarctic oceans", *J. Geophys. Res.*, 92, 13245-13262.

- Charlson, R. J., Lovelock, J. E.,-- Andreae, M. O. and Warren, S. G. (1987), "Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate: A geophysical feedback", *Nature*, 326, 655-661.
- Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, A. C., Murphy, K. J. T., Sanders, G. S. and Corcoran, P. (1993), "Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere of the Mediterranean regions", *Oceanol. Acta*, 16, 231-246.
- Cline, J. D. and Bates, T. S. (1983), "Dimethylsulfide in the equatorial Pacific Ocean: A natural source of sulfur to the atmosphere", *Geophys. Res. Lett.*, 10, 949-952.
- Galloway, J. N., Likens, G. E., Keene, W. C. and Miller, J. M. (1982), "The composition of precipitation in remote areas of the world", *J. Geophys. Res.*, 87, 8771-8786.
- Kubilay, N. N. and Saydam, A. C. (1995), "Trace elements in atmospheric particulates over the eastern Mediterranean; Concentrations, sources and temporal variability", *Atmospheric Environment* 29, 2289-2300.
- Kubilay, N. N. (1996). "The composition of atmospheric aerosol over the eastern Mediterranean: The coupling of geochemical and meteorological parameters", Doktora Tezi, Deniz Bilimleri Enstitüsü, ODTÜ.
- Legrand, M. R. and Delmas, R. J. (1986), "Relative contributions of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow", *Tellus*, 33B, 236-249.
- Mankovsky, V. I., Vladimirov, V. L., Afonin, E. I., Mishonov, A. V., Solov'ev, M. V., Anninskiy, B. E., Georgieva, L. V., Yunev, O. A. (1996). Long-term variability of the Black Sea water transparency and factors determined its strong decrease in the late 1980s early 1990s. In: Sevastopol, MHI NASU, p.32 (In Russian).
- Matrai, P. A. and Keller, M. D. (1993), "Dimethylsulfide production in a large scale coccolithophore bloom in the Gulf of Maine", *Continental Shelf Res.*, 13, 831-843.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P. (1997), "Tropospheric aerosol ionic composition in the eastern Mediterranean region", *Tellus*, 49B, 1-13.
- Prospero, J. M., Savoie, D. L., Arimoto, R., Olafsson, H. and Hjartarson, H. (1995), "Sources of aerosol nitrate and non-sea-salt sulfate in the Iceland region", *Sci. Tot. Environ.*, 160/161, 181-191.
- Turner, S. M., Malin, G., Liss, P. S., Harbour, D. S. and Holligan, P. M. (1988), "The seasonal variation of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nearshore waters", *Limnol. Oceanogr.*, 33, 364-375.
- Vladimirov, V. L., Mankovsky, V. I., Solov'ev, M. V., Mishonov, A. V. (1997), Seasonal and long-term variability of the Black Sea optical parameters. In: Özsoy, E, Mikaelyan, A. (Eds.), *Sensitivity to Change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea*, Nato ASI Series 2, Environment-27, Kluwer Academic Publishers, 33-48.
- Zoller, W. H., Gladney, E. S., Duce, R. A. (1974), "Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole", *Science*, 183, 198-200.

TRAFIKTEN KAYNAKLANAN UÇUCU ve YARI UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN BELİRLENMESİ ve MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Öznur OĞUZ¹, Gürdal TUNCEL¹, Deniz KARMAN²

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü 06531 Ankara
tuncel@metu.edu.tr, oznuro@metu.edu.tr

²Carleton University, Department of Civil and Environmental Engineering,
1125 Colonel By Drive, Ottawa, Ontario, K1S 5B6 Canada
Deniz_Karman@carleton.ca

ÖZET

Dünyanın pek çok ülkesinde, trafikten kaynaklanan hava kirleticileri şehirlerdeki hava kirliliğinin esas nedenlerinden birisidir. Özellikle evsel ısınma ve endüstriyel kaynaklanan kirleticilere yönelik azaltma tedbirlerinin uygulanması ile motorlu taşıtlardan kaynaklanan kirleticilerin şehirlerde baskınılığı artmıştır. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirleticileri karbon monoksit (CO), azot oksitler (NOx), ve hidrokarbonlar (HC) ve partikül maddedir (PM). Şehirlerde trafikten kaynaklanan hava kirleticilerinin önemle ele alınmasının başlıca nedenleri troposferde ozon oluşumuna yol açmaları ve HC'ların çoğunun kanserojen etkisinin olmasıdır. Uzun bir süre, atmosferdeki hidrokarbonlar "toplam" hidrokarbon olarak ölçülmüştür; ancak bu sınıfa giren uçucu (VOC) ve yarı uçucu (SVOC) organik bileşiklerin gerek kansorejen etkilerinin ve gerekse ozon oluşumuna katkılarının farklı olması nedeniyle, yapılan "toplam" HC ölçümünün çok anlamlı olmadığı ve VOC ve SVOC sınıfına giren organik bileşiklerin ayrı ayrı ölçülmesi gerekligi anlaşılmıştır. Örneklemme ve ölçüm teknolojisindeki gelişmeler ile VOC ve SVOC'lerin ölçülmesi mümkün hale gelmiştir.

Ülkemizde trafik kaynaklı kirlilik ve bunun sonucu olarak ortaya çıkan troposferik ozon konusunda herhangi bir veri mevcut değildir. Oysa, her geçen gün hızla artan araç sayısı göz önüne alındığında, özellikle nüfus yoğunluğu fazla olan büyük şehirlerde trafikten kaynaklanan hava kirliliğinin önemli bir tehdit oluşturmaması beklenmektedir. Dolayısı ile, bu kirleticilerin öncelikle türlerinin miktarlarının ve kaynaklarının tesbiti büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada yerleşim bölgelerinde trafikten kaynaklanan organik kirleticilerin belirlenmesine yönelik, iki aşamalı bir çalışmada elde edilen ön bilgiler sunulmaktadır. Çalışmanın amacı, araç kaynaklı emisyonların sıkı bir şekilde kontrol edildiği bir kent olan Ottawa (Kanada) ile araç emisyonlarının aynı ölçüde kontrol edilmemişti bir kent olan Ankara'daki trafik kökenli organik kirleticilerin kompozisyonlarının ve oluşturdukları kirlilik düzeylerinin belirlenmesi ve aradaki farklılıkların incelenmesidir. Çalışmanın Ottawa bölümü 2000 yılında

tamamlanmıştır, Ankara'daki ölçümler 2001-2003 yılları arasında gerçekleştirilecektir. Bu çalışmada Ottawa'da yapılan ölçümlerin sonuçları tartışılacaktır.

Ottawa 2000 çalışmasında ölçümler, biri yaz ve diğeri kış aylarında olmak üzere iki dönemde gerçekleştirılmıştır. Çalışmalarda VOC, SVOC, karbonil bileşiği ve büyülüğü 2,5 mm'den küçük olan partikül maddeler olarak tanımlanan PM_{2,5} kırleticiler örneklenmiştir. Örneklemelerde VOC'ler için SUMMA kanisterler, SVOC'ler için tenax zorbentli tüpler, karbonil bileşikleri için DNPH kartuşları kullanılmıştır. Toplanan örnekler VOC ve SVOC sınıfına giren 165 organik bileşik için GC-FID ve GC-MSD, 25 karbonil bileşiği için HPLC kullanılarak analiz edilmiştir. Örnekler, trafığın yoğun olduğu bir sokakta burun seviyesi ve çatı katı olmak üzere iki farklı yükseklikten alınmıştır. Örnekleme sırasında trafik sayımı da yapılmıştır. Açık havadaki örneklemelerin yanı sıra, aynı tarihlerde araç içi örneklemeleri de gerçekleştirılmıştır. Özel otomobillerde ve otobüs içinde olmak üzere iki farklı ortamda yürütülen çalışmalarında VOC ve karbonilli bileşikler örneklenmiştir. Sonuçlar, kırleticilerin konsantrasyonlarının yaz ve kış aylarında ve açık hava ve araç içinde farklılık gösterdiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu organik bileşikler, yarı uçucu organik bileşikler, karbonil bileşiği

MEASUREMENT OF TRAFFIC RELATED VOLATILE AND SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND ASSESSMENT OF SEASONAL VARIOATION

ABSTRACT

In many countries motor vehicle emissions are the main causes of urban air pollution. Implementation of the emission control technologies for domestic and industrial combustion sources reduced conventional inorganic gas emissions arising from these sources and give emphasize to other pollution sources. Traffic related air pollution is important particularly due to its tropospheric ozone forming potential and adverse health effect of its toxic emissions. Many hydrocarbons (HC) emitted from motor vehicles are known or suspected carcinogens. Speciation of these HCs is necessary in order to make a proper assessment of their health effects. Thus sampling and analysis of volatile organic compounds (VOC) and semi-volatile organic compounds (SVOC) are important.

Nose-level measurements of air toxics were made along a busy urban street in Ottawa for 2-hour periods during morning, noon, and afternoon rush hours in the winter of 2000 and summer of 2000. Ottawa is an appropriate choice of location for the measurement of motor vehicle related toxic and reactive compounds, as it has virtually no heavy industry that could be contributing to the ambient loadings. In addition to ambient measurements in vehicle measurements were also conducted during the same period. In-car and in-bus samples were collected for this purpose.

The sampling involved 6 L Summa canisters for volatile organic compounds (VOC), Tenax adsorbent cartridges for semi-volatile organic compounds (SVOC) and DNPH cartridges for carbonyl compounds. Laboratory analyses were carried out for a list of 165 VOCs and SVOCs by GC-FID and GC-MSD, and 25

carbonyl compounds by HPLC. Similar study is planned to be done in Turkey in order to determine traffic related air pollution in Ankara atmosphere. It is obvious that motor vehicle emissions are playing a major role in urban air pollution in Turkey.

In this study, preliminary assessment of Ottawa study is presented. In this regard, statistical distributions of all measured parameters are presented and comparisons made between summer and winter sessions.

Key Words: Volatile organic compound, semi-volatile organic compound, carbonyl compound

GİRİŞ

Bilindiği gibi şehirlerdeki hava kirliliğinin tesbiti ve kontrolü amacı ile uzun yıllar konvansiyonel hava kirleticileri olan kükürt dioksit (SO_2), azot oksitler (NO_x) ve partikül madde (PM) konsantrasyonları gözlenmiştir. Kentlerde kükürt ve kül içeriği yüksek fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan hava kirliliğinin büyük boyutlarda olması nedeniyle yapılan ölçüm, izleme ve değerlendirme çalışmalarında öncelik doğal olarak yanmadan kaynaklanan inorganik kirleticilere verilmiştir. Bu kirleticilerin konsantrasyonlarını azaltmak için uygulanan kontrol yöntemleri sayesinde bugün şehirlerdeki hava kirliliğinin boyutu değişmiş, ozon ve uçucu organik bileşiklerin (VOC) belirlenmesi konusunda çalışmalar açıktır kazanmıştır.

Uçucu organik bileşikler, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 760 mmHg 'da buhar basıncı 10 Torr 'dan büyük olan organik bileşikler olarak tanımlanır (EPA, 1999). VOC'ler, 1990 Temiz Hava Kanunu'nda (Clean Air Act) tanımlanan 189 çeşit tehlikeli hava kirleticesi içinde yer almaktadır. VOC'lerin özellikleclc alınmasını gerektiren sebepler ise bu kirleticilerin; i) troposferde ozon oluşumuna yol açmaları, ve ii) insan sağlığına olumsuz etkileridir. Troposferdeki ozon oluşumu, NO_x kirleticilerinin VOC'lerle reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşir. Stratosferdeki ozon oluşumu hayat için gerekli ve istenen bir durum iken, troposferde oluşan ozon güllü bir oksitleyici olması sebebiyle istenmeyen bir durumdur. Troposferdeki ozonun başlıca etkileri arasında; bitkilere zarar vermesi, metal ve plastik yüzeylerde aşınmaya yol açması, yüksek konsantrasyonlarının gözde tahrîse neden olması, akciğer hücrelerine zarar vererek insanda ciddi solunum problemlerine sebebiyet vermesi sayılabilir.

VOC'lerin kronik veya akut olumsuz sağlık etkileri bulunmaktadır. Bu bileşiklerin pek çoğu bilinen veya tahmin edilen kanserojen etkiye sahiptir (EPA, 1993a). Tüm bunlardan dolayı şehir atmosferindeki VOC türlerinin tanımlanması, konsantrasyonlarının ölçülmesi ve bu sonuçların değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır.

VOC'ler doğal olaylar ve insan aktiviteleri olmak üzere iki kaynaktan atmosfere atılırlar. VOC'lerin doğal kaynakları hâfa tam olarak tesbit edilememekle birlikte, ağaçlardan kaynaklanan terpinler önemli bir yer tutmaktadır. VOC emisyonuna yol açan insan aktivitelerinin başında trafik, benzin/yağ depolama ve taşıma, kimyasal üretimi, kuru temizleme, boya endüstrisi ve solvent kullanan diğer endüstriler ile fosil yakıtların kullanılmasıdır. Bu kaynaklardan motorlu taşıtlar önemli miktarda VOC emisyonuna sebep olmaktadır (Conner ve diğerleri, 1999; Rappengluck ve Fabian, 1999; Thijssse ve

498 Trafikten Kaynaklanan Uçucu ve Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Belirlenmesi ve Mevsimsel Değişimlerinin İncelenmesi

diğerleri, 1999). Örneğin batı Avrupa'da şehirlerdeki VOC'lerin %50'den fazlası trafik kaynaklıdır.

Şehir atmosferinde trafikten kaynaklanan VOC'lerin etkilerinin değerlendirilmesi oldukça detaylı bir çalışma gerektirir. Zira trafik yükü, bu trafikten kaynaklanan emisyon, bireylerin etkilendikleri miktarın belirlenmesi ve bu miktarın yaratacağı sağlık riskinin tayini gerekmektedir. VOC'lerin konsantrasyonları farklı zamanlarda ve araç içi, kalabalık caddeler gibi farklı mekanlarda değişiklik gösterebilir. Farklı yakıt türleri, kontrol teknolojileri ve araçlar da farklı VOC türü emisyonlarına yol açar.

Kanada'nın Ottawa kenti yakınılarında önemli bir endüstri bulunmadığından şehir atmosferindeki trafik kaynaklı kirliliğin tesbiti açısından uygundur. Aynı zamanda Kanada ikliminin özelliklerini (aşırı soğuklar gibi) yansıtması açısından da kirleticilerin farklı iklim koşullarındaki değişimlerinin gözlenmesine imkan vermektedir. Bu nedenle, Ottawa atmosferinde trafikten kaynaklanan kirleticilerin miktarlarının ve türlerinin belirlenmesi amacı ile Kanada Çevre Bakanlığı Emisyon Araştırmaları ve Ölçümü Bölümü (ERMD) ve Carleton Üniversitesi İnşaat ve Çevre Mühendisliği Bölümünün ortaklaşa yürütüğü bir çalışma 2000 yılının yaz ve kış aylarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı; i) tipik bir Kanada şehrinde iki farklı mevsimde şehir merkezindeki motorlu taşıt kaynaklı VOC ve PM_{2,5} konstantrasyonlarının belirlenmesi ve, bir veritabanının oluşturulması, ii) VOC ve PM_{2,5} konsantrasyonlarının kısa (2 saat) ve uzun (24 saat) süreli değişimleri ile farklı yüksekliklerdeki değişimlerinin tesbit edilmesi ve sonuçların Ulusal Hava Kirliliği Ağı (NAPS) istasyonu sonuçları ile karşılaştırılması, iii) ölçülen konsantrasyon değerlerine trafik emisyonlarının katkı oranının belirlenmesi.

Kış örneklemesi Ocak-Şubat aylarında yaz örneklemesi ise Temmuz-Ağustos aylarında gerçekleştirilmiş olup çalışmalarında VOC, SVOC, PM_{2,5} ve karbonillili bileşikler örneklenmiştir. Bu çalışmanın bir benzerinin de Ankara atmosferindeki VOC konsantrasyonu ve türlerinin belirlenmesi amacı ile Türkiye'de 2001-2003 yıllarında yapılması planlanmaktadır.

Bu çalışmada, Ottawa çalışmasında izlenen örneklemeye ve analiz yöntemi, çalışmanın detayları ve elde edilen verilerin ön analizi ve değerlendirilmesi sunulmaktadır.

YÖNTEM

Örnekleme Yöntemi

Burun seviyesindeki kirliliğin tesbiti amacıyla yol kenarında ve yerden 1,5 m yüksekliğinde bir örneklemeye istasyonu Slater caddesi üzerinde kurulmuştur. Şehir merkezine doğru tek yönlü bir anayol olan bu caddenin ortalama araç yükü örneklemeye sırasında saatte 750 araçtır. Özel otomobiller bu yükün %80-90'ını oluşturmaktadır ancak anayol şehir merkezine doğru olan otobüs trafiğinin de çok önemli bir kısmını taşımaktadır. Örneklemeye istasyonuna iki blok mesafede bir de NAPS istasyonu bulunmaktadır. Sonuçların yerden yaklaşık 4 m olan NAPS istasyonu sonuçları ile karşılaştırılabilmesi için örneklemeye noktasında bulunan otoparkın çatı katına geçici bir istasyon daha kurulmuştur. Ancak çatı katındaki istasyonun yerden yüksekliğinin 10 m olması aynı zamanda farklı yüksekliklerde toplanacak örneklerin karşılaştırılmasına da olanak sağlamıştır. NAPS ve çatı katı istasyonlarındaki örnekler karşılaştırılabilir olması amacıyla 24 saatlik toplanırken yol kenarındaki örnekler kısa süreli değişimleri görmek

amaçıyla 2 saatlik toplanmıştır. Böylelikle farklı örneklemeye sürelerinin de sonuçlar üzerine etkisini değerlendirmeye imkanı olmuştur.

Yol kenarındaki örnekler trafığın yoğun olduğu dönemler olan sabah 7:30-9:30, öğlen 11:30-13:30 ve akşam 15:30-17:30 saatleri arasında toplanmıştır. Örneklemeye kışın 21 gün, yazın ise 7 gün boyunca devam etmiştir. Yol kenarındaki örneklemeye istasyonunda ayrıca NAPS istasyonuna örnek topladığı her altı günde bir 24 saatlik örnekler toplanmıştır. Yol kenarı ve çatı katı istasyonlarındaki VOC'ları önceden temizlenmiş, kontrol edilmiş ve havası alınmış 6 litrelik Summa Kanister'lerde toplanmıştır. Kanisterlerde kontrollü akışı sağlayan vana sistemi bulunmaktadır. Yol kenarındaki istasyonda karbonilli bileşiklerin toplanmasında ise 2,4-Dinitrofenolhidrazin (DNPH) kaplı Sep-Pak silika jel kartuşlar kullanılmıştır.

2 saatlik ölçümeler sırasında trafik sayımı da yapılmıştır. Bu sayımlarda araçlar ağır vasıta, özel otomobiller, körüklü ve normal otobüsler olarak sınıflara ayrılmıştır. Özel otomobiller benzинli ve dizel taşıtları kapsamaktadır. Sayımlar 2 saat boyunca her 15 dakikada bir kayıt edilmiştir. Sıcaklık ve yağış durumunu içeren meteorolojik veriler kış ve yaz ölçümleri sırasında ölçüm öncesi, sırası ve sonrasında kayıt edilmiştir. Ayrıca Ottawa Uluslararası Havaalanındaki meteoroloji istasyonunda kayıt edilen sıcaklık, hava durumu, rüzgar yönü ve hızı saatlik verileri örneklemeye günleri için Kanada Meteoroloji Servisinden temin edilmiştir. Açık havadaki örneklemelerin yanı sıra aynı tarihlerde araç içindeki kirliliğin belirlenmesi amacıyla da örnekler toplanmıştır. Otomobil ve otobüs içindeki VOC örnekleri 1 L'lik kanisterlerle ve karbonilli bileşikler yine DNPH kartuşları ile toplanmıştır. Örnekler sabah ve akşam saatlerinde ve şehir içinde yaklaşık bir saatlik bir yolculuk sırasında toplanmıştır.

Analitik Yöntem

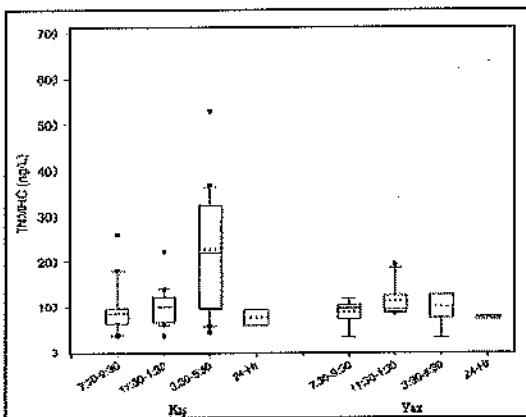
Toplanan örnekler 165 VOC ve 25 karbonilli bileşik için Kanada Çevre Bakanlığı'na bağlı Emisyon Ölçümleri ve Araştırmaları Bölümü ["Emission Research and Measurement Division" (ERMD)] laboratuvarlarında analiz edilmiştir. Çatı katı örneklerinin VOC analizleri ise Kanada Çevre Bakanlığı'na bağlı Analiz ve Hava Kalitesi Bölümünde ["Analysis and Air Quality Division" (AAQD)] tekrar edilmiştir. VOC analizlerinde örnekler önce krayojenik konsantre edici ile yoğunlaştırılıp arkasından EPA TO-15 metodunun modifiye edilmiş hali ile GC-FID ve GC-MSD ile analiz edilmiştir. Analizlerdeki en alt tesbit sınırı 0,2-0,5 ng/l'dir. Ön yoğunlaştırma sistemi metan ve bazen de bazı C₂ hidrokarbonların tesbitine imkan tanımaz. Bu nedenle metanın analizi ve C₂ ve C₃ hidrokarbonların da kontrol edilmesi için örneklerin bir kısmı doğrudan enjeksiyon yöntemi ile GC-FID'de analiz edilmiştir. Karbonilli bileşikler 2,4-DNPH ile reaksiyona girerek hidrozonları oluştururlar ve kartuşta kalırlar. Oluşan bu hidrozonlar her bir kartuştan asetonitril kullanılarak çözülmüştür. Solüsyon UV-visible detektörlü HPLC ile analiz edilmiştir. Kullanılan metodun en alt tesbit limiti 0,1-0,2 mg/ml hidrozondur.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Uçucu Organik Bileşikler

Açık hava örneklemelerinin sonuçlarını değerlendirebilmek amacıyla "box-plot"lar çizilmiştir. Bu grafiklerden her bir uçucu organik bileşik türünün farklı örneklemeye

koşullarından ne şekilde etkilendiği görülebilmiştir. Mevsimsel değişim ve örnekleme süresinin ölçülen VOC konsantrasyonlarına etkisini genel olarak göstermek amacıyla metan olmayan toplam hidrokarbon (TNMHC) verileri farklı mevsimler ve farklı örnekleme seansları için Şekil 1'de özetiştir. Çatı katındaki istasyonda da 24 saatlik veriler toplanmıştır. Bu istasyon, Slater caddesinde gözlenen konsantrasyonlara örnekleme süresi ve örnekleme lokasyonunun etkilerinin değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Bu anaçla bu istasyondan elde edilen veriler NAPS istasyonu ve yol kenarı istasyonu verileri ile karşılaştırılmıştır.

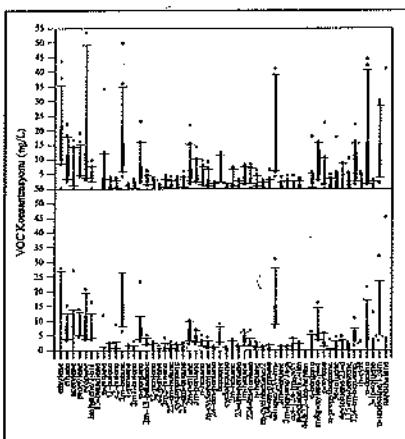


Şekil 1. Slater Yol Kenarı İstasyonundaki Farklı Örnekleme Seansı ve Mevsimlerdeki TNMHC Değerleri.

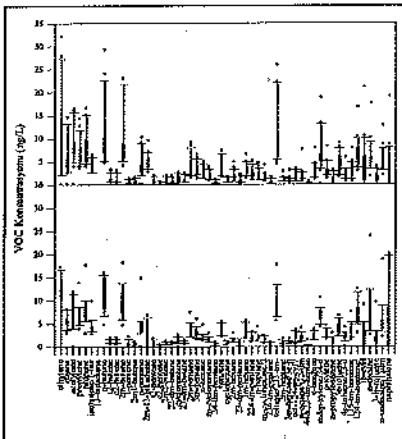
Çatı katı ve yol kenarı istasyonlarına ait VOC verileri için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerden, kış aylarındaki ölçümlerde iki istasyondan elde edilen değerlerde sapma gözlemlenken yaz aylarında iki istasyondaki değerlerin korale ettiği görülmüştür. Yaz aylarında yol kenarındaki istasyondan elde edilen değerlerin ağır hidrokarbonlar için daha yüksek olduğu da elde edilen diğer bir bulgudur. Örnekleme çalışması sonuçları, Slater caddesi üzerindeki NAPS istasyonunda ölçülen 24 saatlik VOC konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında iki istasyondaki ölçüm sonuçlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Araç içi ölçümllerine ait VOC konsantrasyonlarının farklı mikro çevrelerdeki değişimini değerlendirebilmek amacıyla çizilen box-plot'lar otomobil ve otobüs örnekleri için sırasıyla Şekil 2 ve 3'de sunulmaktadır. Bu şeillerde kutuların kenarları 25inci ve 75inci yüzdelikleri, kutunun içindeki çizgi 50nci yüzdeliği, çizgilerin uç noktaları ise 10uncu ve 90uncu yüzdelikleri, noktalar ise 10uncu ve 90uncu yüzdelikleri göstermektedir. Bu şeiller, toplam konsantrasyonun %80-90'ını oluşturan 59 bileşigi içermektedir. Kış örneklemesi için sunulan bu şeillerden, sabah ve akşam seanslarında ölçülen VOC konsantrasyonlarının çok farklılık göstermediği görülmektedir.

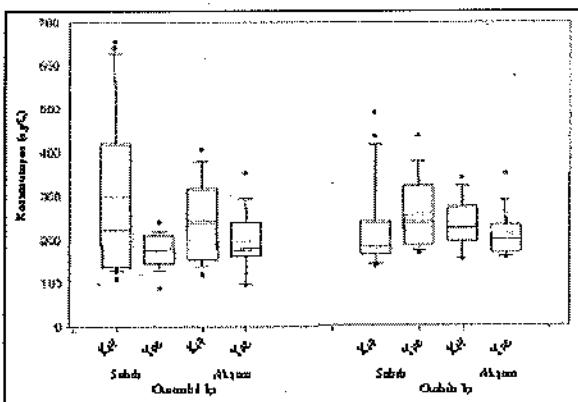
Mevsimsel değişimin sonuçlar üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla TNMHC verileri farklı mevsimler ve farklı örnekleme seansları için Şekil 4'de özetiştir. Toplam HC sonuçları, otomobil içindeki ölçümllerde kış değerlerinin yaz değerlerinden yüksek olduğunu ancak otobüs içinde ölçülen değerlerde yaz ve kış değerlerinin çok da farklı olmadığını göstermiştir.



Şekil 2. Otomobil İçi VOC
Konsantrasyonları, Kış 2000 a) Sabah Seansı
b) Akşam Seansi.



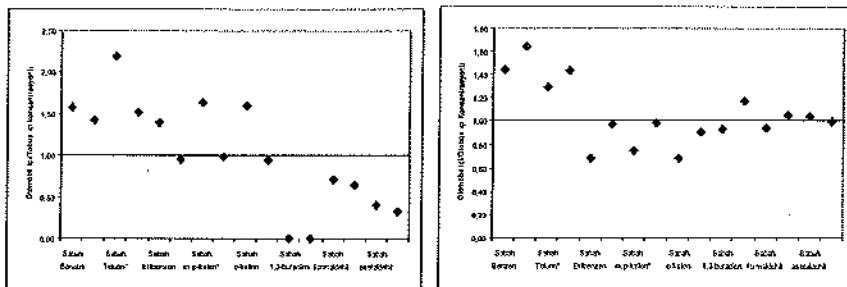
Şekil 3. Otobüs İçi VOC
Konsantrasyonları, Kış 2000 a) Sabah
Seansı b) Akşam Seansi.



Şekil 4. Otomobil ve Otobüs İçine Ait Farklı Örnekleme Seansi ve Mevsimlerdeki
TNMHC Değerleri.

Farklı mikro çevrelerin ve mevsimsel değişimlerin VOC konsantrasyonuna etkilerinin değerlendirildiği daha detaylı çalışmaları, araç kirliliğinin iz bileşikleri olan benzen, toluen, etilbenzen, m,p-ksilen, o-ksilen ve 1,3-butadien ile formaldehit, asetaldehit bileşikleri için yapılmıştır. Araç içi örneklemelerine ait mevsimlik sonuçlar bu bileşikler için değerlendirildiğinde yukarıdaki açıklamanın tersine, özellikle benzen, etilbenzen, toluen ve formaldehit bileşiklerinin çok belirgin olmamakla birlikte yaz ölçümü konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, değerlendirmelerin toplam HC yerine herbir bileşik için ayrı ayrı yapılmasıının önemini ortaya çıkarmaktadır.

Otomobil içi ve otobüs içi ölçüm sonuçlarının karşılaştırması Şekil 5'de sunulmaktadır. Şekilden kış aylarında otomobil içi VOC değerlerinin otobüs içi değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

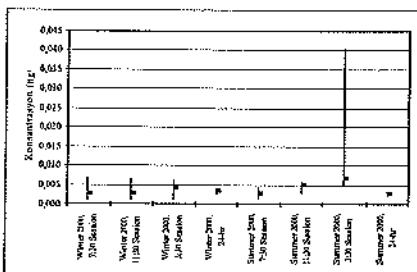


Şekil 5. Otomobil ve Otobüs içi Ölçümlerine ait bazı VOC ve Karbonilli Bileşik Konsantrasyonlarının Karşılaştırması.

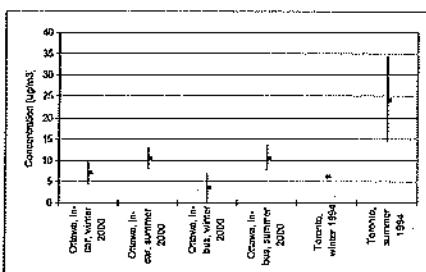
Karbonilli Bileşikler

Yaz ve kış aylarında yapılan örnekleme çalışmalarında toplanan örneklerde toplam 25 karbonilli bileşik türünden bakılmış, ancak bunların çok azı analizlerde tespit edilememiştir. Her iki örnekleme periyodunda da gözlenen en baskın bileşik türleri formaldehit, asetaldehit ve asetondur. Yol kenarı ölçümlerine ait formaldehit bileşığının minimum, ortalama ve maksimum değerleri farklı örnekleme periyotları için Şekil 6'da verilmiştir. Formaldehit konsantrasyonunun farklı örnekleme seansı ve mevsimlerde çok büyük farklılık göstermediği görülmektedir.

Araç içi ölçümlerinc ait formaldehit konsantrasyonları Şekil 7'de sunulmaktadır. Formaldehit konsantrasyonlarının otomobil ve otobüs içi yaz ölçümlerinde daha yüksek değerler aldığı görülmektedir. Şekil 7 ayrıca çalışma sonuçlarının Toronto'da (Kanada) yapılan benzer bir çalışma ile karşılaştırılmasını da göstermektedir. Buna göre Ottawa çalışmásında gözlenen formaldehit konsantrasyonları Toronto çalışması sonuçlarından daha düşüktür. Bu durum farklı örnekleme yöntemleri ve farklı meterolojik koşullarla açıklanabilir.



Şekil 6. Açık Hava Ölçümleri Formaldehit Konsantrasyonları.



Şekil 7. Araç İçi Ölçümleri Formaldehit Konsantrasyonları.

Bu çalışma ile elde edilen veriler, tipik bir Kanada kentinde şehir atmosferinde bulunan trafikten kaynaklı hava kirleficilerinin türleri ve konsantrasyonları için önemli bir veri tabanı oluşturmuştur. Verilerin ön değerlendirmesi sonucunda yukarıda detaylı olarak açıklanan bulgular özetle şöyledir; i) VOC ve karbonilli bileşiklerin konsantrasyonları mevsimsel olarak değişiklik göstermektedir, ii) farklı yüksekliklerdeki

örnekleme istasyonları, kırletici konsantrasyonlarının yüksçlikle değiştiğini göstermiştir. Bu durum atmosferik karışım ve meteorolojik koşullarına bağlıdır, iii) veriler NASP istasyonu verileri ile uyumludur, iv) değerlendirmelerin toplam HC yerine bileşik bazında yapılması daha yararlı olacaktır, v) araç içi kırleticilerinin konsantrasyonları genel olarak açık hava kırleticilerinden daha yüksektir. Verilerin daha detaylı değerlendirilebilmesi ve kaynakların tesbit edilebilmesi amacıyla "Kımyasal Kütle Dengesi" (CMB) modeli ile çalışmalar yürütülecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya finansal destek Kanada Sağlık Bakanlığı tarafından "Toksik Maddeleri Araştırma Desteği" ile sağlanmıştır. Öznur Oğuz'un bu çalışmalara katılması TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. ODTÜ'den Gütckin Akay verilerin analizi, Carleton Üniversitesi'nden Lianne Noseworthy ise örneklerin toplanmasında görev almıştır. AAQD bölümünden Dr. Danny Wang bir kısım VOC analizlerinin yapılmasında rol almıştır. NAPS istasyonu verilerinin temininde ise yine Dr. Wang ve Tom Dann yardımcı olmuşlardır. Ayrıca ERMD bölümünden Lisa Graham örneklerin analizinde yardımcı olmuştur. Bu çalışmada katkısı olan herkese değerli yardımlarından ötürü teşekkür ediyoruz.

KAYNAKÇA

- Conner, T.L., Lonneman, W.A., and Scila, R.L., 1995. "Transportation Related Volatile Hydrocarbon Source Profiles Measured in Atlanta", Air & Waste Management Association, Vol. 45, pp. 383-394.
- EPA, 1993a. "Motor Vehicle Related Air Toxics Study", U.S. Environmental Protection Agency, Office of mobile sources, Office of Air and Radiation: Ann Arbor, MI.
- EPA, 1999. "Compendium Method TO-15", Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH.
- Rappengluck, B., Fabian, P., 1999. "Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich Area/Germany", Atmospheric Environment, Vol. 33, Issue 23, pp. 3843-3857.
- Thijssc, T.R., Oss, R.F.V., and Lenschow, P., 1999. "Determination of Source Contributions to Ambient Volatile Organic Compound Concentrations in Berlin", Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 49, pp. 1394-1404.

ERZURUM'DA YENİ YERLEŞİME AÇILAN BÖLGELERİN ŞEHİR HAVA KALİTESİNE KATKISI

F. Sezer TURALIOĞLU

Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum

ÖZET

Erzurum'da yeni yerleşime açılan Yenişehir, Yıldızkent ve Dadaşkent'in şehir hava kalitesine katkısını belirlemek amacıyla bu bölgelerde emisyon envanter çalışması yapılmıştır. Bu nedenle Erzurum Büyükşehir Belediyesi ve alt belediyelerden konut ve işyeri sayısı ile bungaloların sobalı ve kalariferli oranları elde edilmiştir. Değişik evlere anketler yapılarak tüketilen yakıt miktarları öğrenilmiş ve emisyon faktörleri de kullanılarak ısnanmadan kaynaklanan toplam kirletici miktarları hesaplamıştır.

Diğer taraftan, bu bölgelerde trafikten kaynaklanan kirletici miktarlarının tespiti için araç sayımları yapılmış ve bazı kabullerle birlikte emisyon faktörleri de kullanılarak kirletici değerlerine geçilmiştir.

Bu çalışma sonucunda, yılda atmosfere Dadaşkent'te 112.92 ton SO₂, 35.97 ton PM, 49.28 ton NO_x, 399.82 ton CO ve 1388.13 ton CmHn atılmışken, Yenişehir'de 443.47 ton SO₂, 284.23 ton PM, 213.85 ton NO_x, 1631.24 ton CO ve 4223.30 ton CmHn atmosfere atıldığı bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada tüm kirleticilerin % 95'inden fazlasının ısnanmadan kaynaklandığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hava kirleticiler, emisyon envanteri, şehir hava kalitci

ABSTRACT

Emission inventory study was conducted to determine the effect of Yenişehir, Yıldızkent ve Dadaşkent which are new settlement areas of Erzurum Province, on city's air quality. The number of apartments and shops and their heating system (stove or central heating) were obtained from the sources of Erzurum municipality. To determine fuel consumption, questionnaire was made by asking different apartmentss and shops. Also, by using emission factors, total amounts of air pollutant originated heating were calculated.

On the other hand, the number of vehicles on the main roads of Yenişehir, Yıldızkent and Dadaşkent were determined. By using these data, air pollutants originating vehicle traffics and their amounts in these regions were computed with some assumption and emission factors.

The results of this study have shown that 112.92 tonnes SO₂, 35.97 tonnes PM, 49.28 tonnes NO_x, 399.82 tonnes CO ve 1388.13 tonnes CmHn discharge into the atmosphere in Dadaşkent area; 443.47 tonnes SO₂, 284.23 tonnes PM, 213.85 tonnes NO_x, 1631.24 tonnes CO ve 4223.30 tonnes CmHn in Yenişehir area. It was concluded that more than 95% of air pollutants come from heating of buildings.

GİRİŞ

Çarpık kentleşme, hızlı nüfus artışı ve endüstrileşmenin bir sonucu olarak ortaya çıkan hava kirliliği, Türkiye de 1950'li yıllarda sonra önemli çevre sorunlarından biri olmuştur. Uzun bir kiş sezonzun yaşandığı Erzurum'da ısınmaya ihtiyaç duyulan Ekim Mart döneminde, hava kirliliği oldukça yüksek seviyeye ulaşmakta, bölgenin özel topografik ve meteorolojik şartlarından dolayı da şiddetli iyice artmaktadır.

1978 yılına kadar kok kömürü yakan Erzurum'un bu yıldan itibaren kalitesiz linyitler kullanılması ile şehir atmosferi kirlenmeye başlamış, 90'lı yıllarda itibaren Hava Kalitesi Korunması Yönetmeliğindeki (HKKY) sınır değerler büyük oranda aşılmıştır. SO₂ konsantrasyonu 91 Ocak ayında 869, 92 Ocak da 917 ve 93 Ocak ayında ise 860 mg/m³ olmuş 92-93 kiş sezonda HKKY deki kısa vadeli sınır değerleri (KVS) geçen günü sayısı 127 olarak bulunmuştur (Turalioğlu, 1999). 94-95 kiş sezondan itibaren şehrde kalitesiz kömür girişinin yasaklanması bunun yerine ithal linyitlerin sокulması ile hava kalitesi giderek düzçmeye başlamış son yıllarda hedef sınır değerlere ulaşılmasına da HKKY deki sınır değerlerin altına inilmiştir.

Erzurum'da hava kirliliği meteorolojisine dikkat edilmeden açılan yeni yerleşim bölgeleri ise biraz düzçümlü olan şehir hava kalitesini ilerki yıllarda tehdit edecek gibi gözükmektedir.

YENİ YERLEŞİME AÇILAN BÖLGELERİN KONUMU

Erzurum'da nüfus artış hızı yüksek olmamasına rağmen köyden şehrde olan göçler ve toplumun çekirdek aileye doğru gitmesi nedeniyle 1980'li yıllarda itibaren konut ihtiyacı artmış bu nedenle önce Yenişehir sonra sırasıyla Dadaşkent ve Yıldızkent imara açılmıştır.

Yenişehir, Palandöken dağı eteklerine kurulmuş olup konum bakımından İl merkezinin güneybatısına düşmektedir. 1981 de üçüncü gecekondu önleme bölgesi olarak imara açılmıştır ve nüfusu 142 000 civarındadır.

Yenişehir belediyesi sınırları içerisinde bulunan Yıldızkent, Yenişehir'in devamı olup Palandöken dağının boğaz mevkide kurulmuştur. 1991'de imara açılmış olup 1997 yerleşime geçirilmiştir ve halen imar çalışmaları devam etmektedir.

Dadaşkent Erzurum'un güney doğusunda ki çiğnemelik tarım arazisi üzerine kurulmuş olup 1985 de imara açılmış 1990 da yerleşime geçirilmiştir. Nüfusu yaklaşık 27 000 civarındadır ve burada da imar çalışmaları halen devam etmektedir.

YERLEŞİME AÇILAN BÖLGELERDEN ORTAYA ÇIKABILECEK KIRLETİCİ MİKTARLARI

Bu çalışmada Yenişehir ve Dadaşkent bölgelerinde kuşlanılan toplam yakıt miktarı ve cinsi araştırıldı. Bu veriler direk bulunamadığı için farklı bir yaklaşım uygulandı. Alt belediyelerden ev, dükkan, okul, cami ve resmi bina sayıları öğrenildi. Ayrıca çeşitli ev gruplarına anket yapılarak kullanılan yakıt miktarı ve çeşitleri belirlendi. Bunlar bu bölgelerdeki hane sayıları ile çarpılarak alt belediye sınırları içinde kullanılan toplam yakıt miktarları bulundu ve alansal kaynaklar için verilen emisyon faktörleri de kullanılarak kırletici değerler hesaplandı.

Dadaşkent semtindeki ev ve resmi bina sayısı ve buralarda tüketilen yakıt miktarı Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Dadaşkent'deki Bina Sayısı ve Yakıt Tüketimi

Çeşit	Sayı	Yakıt Tüketimi	Toplam Yakıt Tüketimi
Bes katlı daire	4950	3,5 ton/daire	17325 ton/yıl
Dublex daire	450	4,5 ton/daire	2025
Triplex daire	330	8,0 ton/daire	2640
Triplex daire (lüx)	20	12,0 ton/daire	240
Sobalı ev	435	1,5 ton/cv	626
Lise	1	200,0 ton	200
İlkokul	5	900,0 ton	900
Karakol (sobañ)	1	13,0 ton	13
Postahane	1	40,0 ton	40
Diyarbakır Eğitim Merk.	1	40,0 ton	40
Cami	8	145,0 ton	145

Dadaşkent de kaloriferli binalarda yılda toplam 23795 ton sobalı binalarda ise 639 ton ithal rus kömürünün kullanıldığı saptanmıştır. Ercan ve Durmaz (1993) tarafından Ankara'da çeşitli soba ve kaloriferli binalarda yapılan ölçümler sonucunda bulunan emisyon faktörleri kullanılarak Dadaşkent'de ısınma sonucunda oluşan hava kirletici miktarları hesaplanmış ve Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Dadaşkent'de ısınma Nedeniyle Yılda Oluşabilecek Hava Kirletici Miktarları

Kirletici	Kaloriferli, ton/yıl	Sobalı, ton/yıl	Toplam ton/yıl
SO ₂	109,5	2,7	112,2
PM	34,5	1,3	35,8
NOx	38,8	1,5	40,3
CO	373,6	2,5	376,1
Cm&In	1382,5	1,3	1383,8

Yenişehir belediyesi ve bu bölgelerdeki çeşitli muhtarlıklardan alınan bilgilere göre Yenişehir'de toplam 26500 ev, 800 dükkan ve 19 cami bulunmaktadır. Evlerin yaklaşık % 80'ının kaloriferli, %20'sinin sobalı olduğu ve 500 civarında triplex daire olduğu belirtilmiştir. Evlere yapılan anketler sonucunda apartmanlarda yılda ortalama 2,7-3 ton kömür, triplexlerde ise 5-6 ton kömür kullanıldığı belirlenmiştir. Bu bölgelerdeki okul sayısı ve yaktıkları yakıt miktarı ise Milli Eğitim Müdürlüğünden alınmıştır. Yenişehir bölgesinde ayrıca 2 büyük resmi hastane, polis okulu ve askeri bölge bulunmaktadır. Bu birimler tek tek gezilerek tüketikleri yakıt miktarları öğrenilmiştir. Buna göre Yenişehir bölgesinde yakıt cinsine göre tüketilen yakıt miktarları Tablo 3 ve 4'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Yenişehir'de Kömür Kullanan Binalardaki Yakıt Tüketimi

Çeşit	Sayı	Yakıt Tüketimi	Toplam Yakıt Tük. ton/yıl
Çok Katlı Kaloriferli Daire	21200	3 ton/daire	63600
Kaloriferli Dükkan	640	1,5 ton/dükkan	960
Triplex Daire	500	5,5 ton/ev	2750
Cami	19	18 ton/cami	342
İlköğretim Okulu	20	650 ton	650
Lise	3	560 ton	560
Sobalı Ev	5300	1,5 ton/cv	7950
Sobalı Dükkan	160	1,0 ton/dükkan	160

Tablo 4. Yenişehir'de Özel Kalorifer Yakıtı Kullanan Binalar ve Yakıt Tüketimleri

Cesit	Sayi	Toplam Yakit Tuk. Ton/yil
İlköğretim Okulu	4	1230
Aziziye (Üniversite) Hastanesi	1	2500
Mareşal Askeri Hastane	1	1000
Polis Okulu	1	700
Palandöken Köşlesi	1	500

Yenişehir' de kaloriferli binalarda yılda toplam 68862 ton, sobalı binalarda ise 8110 ton ithal rus kömürünün kullanıldığı belirlenmiştir. Burada ayrıca kaloriferli binalarda 5930 ton özel kalorifer yakıtı kullanılmaktadır. Ercan ve Durmaz (1993) tarafından belirlenen emisyon faktörleri de kuşamlarla Yenişehir' de ısınma sonucunda oluşan haya kirletici miktarları hesaplanmış ve Tablo 5'de sunulmuştur.

Tablo 5. Yenişehir' de ısınma Nedeniyle Yılda Oluşabilecek Hava Kirletici Miktarları

Kirletici	Kaloriferli-Kömür Ton/yıl	Kaloriferli-Sıvı Yakıt Ton/yıl	Sobal-Kömür Ton/yıl	Toplam Ton/yıl
SO ₂	316.8	90.7	32.4	439.9
PM	99.8	167.2	16.2	283.2
NO _x	112.2	26.7	18.6	157.5
CO	1081.1	1.9	308.2	1391.2
CmHn	4000.9	185.0	1.6	4187.5

Dadaşkent'in ana yoşlarında çeşitli gün ve saatlerde araç sayımları yapılmış ve ortalama araç sayısı çıkartılmıştır. Buna göre Dadaşkent'de günde ortalama 1035 adet otomobil, 430 adet minibüs, 312 adet otobüs, 96 adet kamyon, 12 adet mobilet ve 3 tane traktör geçmektedir. Yenişehir de ise günde 6450 adet otomobil, 1100 adet minibüs, 510 adet otobüs ve 350 adet kamyonun seyir halinde olduğu belirlenmiştir.

Motorlu araçlardan kaynaklanan emisyon miktarının hesaplanması için bazı kabuller yapılmıştır. Benzinli ve dizel araçların şehir içinde 100 km de 10 lt yakıt kullandıkları kabul edilmiş ve bu değerler bu bölgelerde kat edilebilecek yol uzunluğu ile çarpılarak günde ortalama tüketilen yakıt miktarı hesaplanmıştır. Bu değerler SEFT (1987) tarafından verilen emisyon faktörleri ile de çarpılarak kirletici miktarlarına geçilmiştir. Taşıtların Dadaşkent'de ortalama 4 km Yenişehir' de 7 km yol kat ettilerini kabul edilerek taşıtlardan oluşabilecek kirletici miktarları hesaplanmış ve Tablo 6'da sunulmuştur.

Tablo 6. Dadaşkent ve Yenişehir' de Taşıtlardan Kaynaklanabilecek Kirletici Miktarları (ton/yıl)

Dadaşkent	SO ₂	PM	NO _x	CmHn	CO	Pb
Benzin	0,10	0,05	2,94	2,70	21,38	0,02
Dizel	0,62	0,12	6,04	1,63	2,34	-
Yenişehir						
Benzin	1,05	0,55	31,70	29,15	230,49	0,17
Dizel	2,52	0,48	24,65	6,65	9,55	-
Toplam	4,29	1,2	65,33	40,13	263,76	0,19

SONUÇ

Hava kirliliği Erzurum şehir merkezinde önemli boyutta yaşanan bir çevre sorunuştur. Tabii ki bunda uzun geçen kış dönemi, kış aylarındaki rüzgar hızının düşüklüğü,

inversiyon oluşma hızının yüksekliği ve şehir çevresinin dağ ve tepelerle çevrili olması etkendir. Bunlara ilaveten birde şehirdeki hakim rüzgar yönü olan güneydoğu-kuzeybatı istikametlerinde Yenişehir ve Dadaşkent bölgelerinin imara açılması burada oluşan kirleticilerin şehrə taşınarak iyi olmayan hava kalitesini daha da kötüleştireceğini düşünülmektedir.

Dadaşkent ve Yenişehir bölgelerinde yapılan bu emisyon envanteri sonucunda oluşabilecek muhtemel kirleticiler ve miktarları Tablo 7 ve 8'de özetiňmişdir.

Tablo 7. Dadaşkent'de Isınmadan ve Motorlu Taşıt Araçlarından Kaynaklanabilecek Kirletici

	SO ₂	PM	NOx	CO	CmHn
Isınma					
Kalorifer-Kömür	109.5	34.5	38.8	373.6	1382.5
Sobalı	2.7	1.3	1.5	2.5	1.3
Toplam	112.2	35.8	40.3	376.1	1383.8
Taşıtlar					
Benzinli	0.10	0.05	2.94	21.38	2.70
Dizel	0.62	0.12	6.04	2.34	1.63
Toplam	0.72	0.17	8.98	23.72	4.33
GENEL TOP.	112.92	35.97	49.28	380.43	3755.8

Tablo 8. Yenişehir'de Isınmadan ve Motorlu Taşıt Araçlarından Kaynaklanabilecek Kirletici

	SO ₂	PM	NOx	CO	CmHn
Isınma					
Kalorifer-Kömür	316.8	99.8	112.2	1081.1	4000.9
Kalorifer-Sıvı Y.	90.7	167.2	26.7	1.9	185.0
Sobalı	32.4	16.2	18.6	308.2	1.6
Toplam	439.9	283.2	157.5	1391.2	4187.5
Taşıtlar					
Benzinli	1.05	0.55	31.70	230.49	29.15
Dizel	2.52	0.48	24.65	9.55	6.65
Toplam	3.57	1.03	56.35	240.04	35.80
GENEL TOP.	443.47	284.23	213.85	1631.24	4223.30

Tablo 7 ve 8 den görüldüğü gibi isınmadan kaynaklanan kirletici miktarları taşıtlardan oluşan kirleticilerden oldukça yüksektir ve bu durum bu bölgelerde ki hava kirliliğinin en önemli nedeninin isınma olduğunu bir kez daha vurgulamaktadır.

Erzurum şehir nüfusu 300.000 civarında olup DİE 2001 yılı bültenine göre 1985 yılından itibaren bu şehirdeki nüfus artış hızı % -0.187 dir. Buna karşılık 1984 den 2000 yılına kadar konut sayısındaki artış hızı ise % 74.1 dir Bu da göstermektedir ki ilimizde nüfus artmamasına rağmen konut sayısı hızla artmaktadır. Bunun sonucunda yeni yerleşim bölgeleri hızla büyümekte ve artan hava kirleticiler şehir merkezine taşınarak buranın hava kalitesini kötüleştirebilecektir. Bu nedenle Yenişehir, Yıldızkent ve Dadaşkent semtlerinde yeni binaların yapımı durdurulup, hakim rüzgar yönünün ters istikametinde yeni yerleşim alanlarının imara açılması şehir hava kalitesi yönünden uygun olacaktır.

Ayrıca şehir hava kalitesinin iyileştirilmesi için bir bilmecə halini alan doğal gazın en kısa sürede şehrin hizmetine sunulması ve zengin olmayan bu halkın doğal gazdan yararlanabilmesi için teşviklerin uygulanması gerekmektedir. Bu süre içerisinde şehirde kullanılacak yakıt girişlerinin çok iyi denetlenmesi, kalorifercilerin eğitimine önem

verilmesi ve yeni yerleşime açılan bölgelerin merkezi ısıtmaya geçmelerini teşvik etmek yararlı olacaktır. Erzurum merkezinde taşit sayısında ki önemli artışlar da gelecekte burada ki hava kirliliği sorununa farklı bir boyut kazandıracaktır.

KAYNAKLAR

- T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) 2001 Yılı Bina ve Nüfus Bültenleri, 16.03.2001.
- Turalioğlu, F.S., Demircioğlu, N., Baytaktar, H. (1999) "Erzurum'un Hava Kalitesindeki Değişmeler ve Nedenleri" Hava Kirlenmesi ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu, 27-29 Eylül, İzmir.
- Emissionskataster Karlsruhe, Quellengruppe Verkehr, Source for the Emission Factors for Traffic, (SEFT), (1987).
- Ercan, Y. ve Durmaz, A., (1993), "Ankara'da Isıtma Tesislerinden Kaynaklanan Emisyon Envanteri ve Yakıt Tahsis Politikalarının Isıtma Maliyeti ve Emisyonlara Etkisi" Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü II.Uluslararası Sempozyumu, 27-29 Eylül.