

**İSTANBUL KENTİ FOTOKİMYASAL
SMOG MEKANİZMASININ
MODELLENMESİ**

LOKMAN TECER

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI
Sivas 2000

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN İZLENİM KURULU**

**İSTANBUL KENTİ
FOTOKİMYASAL SMOG
MEKANİZMASININ
MODELLENMESİ**

LOKMAN TECER

38102

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**İSTANBUL KENTİ FOTOKİMYASAL SMOG
MEKANİZMASININ MODELLENMESİ**

Lokman TECER

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı tarafından M-138
Doktora Tez Projesi ile desteklenmiştir.

1. Danışman : Yrd.Doç.Dr. Orhan CERİT, C.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü
2. Danışman : Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK, Yıldız Teknik Üni. Çevre Müh. Bölümü

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 11.09.2000

Başkan: Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK

Üye : Prof.Dr. İbrahim PEKER

Üye : Doç.Dr. Ergun KARACAN

Üye : (Raportör) Yrd.Doç.Dr. Meltem SARIOĞLU

Üye : Yrd.Doç.Dr. Orhan CERİT



ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2000

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



Prof. Dr. Nezir GELİK

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'nce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

Doktora Tezi

**İSTANBUL KENTİ FOTOKİMYASAL
SMOG MEKANİZMASININ MODELLENMESİ**

Lokman TECER

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

1.Danışman: Yrd.Doç.Dr. Orhan CERİT

2.Danışman: Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK

Son yıllarda büyük kent merkezlerinde, fotokimyasal smog oluşumu yaygınlaşmaktadır. Bu yüzden pek çok çalışma ozon ve ozon öncülerini hesaba katan hava kalitesi modellemesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Ozon oluşumuyla ilgili hava kalitesi modellenmesinde değişik yöntemler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada fotokimyasal smog mekanizması genel fiziksel ve kimyasal kabuller temel alınarak açıklanmış ve İstanbul kentinde Nisan-Eylül 1999 döneminde ozon oluşumu için hava kalitesi modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen modele, ozon oluşum prosesine katılan temel fiziksel ve kimyasal faktörler dahil edilmiştir. Model, farklı günlerde, farklı zaman aralıklarında ozon konsantrasyonunu tahmin etmek ve değişik kontrol stratejileri belirlemek için kullanılmıştır.

İstatistik olarak geliştirilen ozon tahmin modeli, $R^2 = 0.715$ değerine sahip olup, ozon oluşumunun günlük ve mevsimlik değişimini yeterli düzeyde açıklayabilmiştir. İstanbul kentinde ozon oluşumuna ve birikimine büyük oranda NO_x , HC, rüzgar ve diğer meteorolojik koşulların etki ettiği geliştirilen model sonuçlarıyla ortaya konulmuştur. Ozonun günlük değişim modeli saat 12'den 16'ya kadar artış göstermiştir. Mevsimsel değişim ise Nisandan Temmuz, Agustosa kadar artış göstermiştir ve bu aylarda maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Temmuz ve Ağustos aylarında ortalama ozon konsantrasyonu sırasıyla 11.4 ppb ve 10.3 ppb dir. Çalışma döneminde ölçülen ozon düzeyi İstanbul kentinin dünyadaki diğer metropolitan bölgelere göre daha az fotokimyasal smoka maruz kaldığını göstermektedir.

Yoğun araç trafiğinin bulunduğu kalabalık kentler yaz aylarında fotokimyasal smog oluşumunun etkisi altında kalmaktadır. İstanbul kenti için de böyle bir etki söz konusudur. Kentte ölçülen ortalama ozon seviyelerinin yüksek olmaması, anlık yüksek ozon konsantrasyonlu episotların olmayacağını göstermemektedir. Bu açıdan, fotokimyasal smog kirliliği ile ilgili kontrol stratejilerinin belirlenmesi yerinde olacaktır. Bu kontroller ozon öncü gazların azaltılması ve taşıt emisyonlarını azaltacak trafik akışıyla ilgili düzenlemeler ile sağlanabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fotokimyasal smog, ozon tahmini, regresyon model



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

**MODELLING OF PHOTOCHEMICAL SMOG
MECHANISM IN ISTANBUL CITY**

Lokman TECER

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

1. Supervisor: Yrd.Doç.Dr. Orhan CERİT

2. Supervisor: Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK

In the recent years, formation of photochemical smog is common in metropolitan areas. So, many studies focus on the air quality modelling accounted ozone and ozone precursors. Different kind of methods are being used on the air quality modelling related to ozone formation.

In this study, photochemical smog mechanism have been explained based on the physical and chemical assumptions. During April-September period, this thesis develops air quality model for formation of ozone in Istanbul City. The major simplified chemical and physical factors that involved in the ozone formation process were added in developed air quality model. The model has been utilized to predict the ozone concentration for different days, for different time period in each day, and to examine various control strategies.

The ozone predict model developed found that $R^2 = 0.715$ and was able to explained the change of diurnal and seasonal of ozone formation. The developed model results showed that the formation and accumulation of ozone in Istanbul has been affected from the NO_x , HC, wind and other meteorological conditions. Diurnal pattern of the ozone increases from 12 at noon to 16 A.M. Also, seasonal changes of ozone increase from April to July, August, respectively. In the July and August, mean ozone concentrations were measured 11.4, 10.3 ppb respectively. In the period of the

study, the measured level of the ozone shows that exposition level of photochemical smog pollution is relatively lower than other metropolitan areas in the world.

Photochemical smog pollution has affected the cities that has heavy traffics and overpopulated. Also, there are such affects for Istanbul. Measured low mean ozone levels in Istanbul don't guarantee that high ozone levels episode won't be in Istanbul. Thus, the determining of ozone control strategies related photochemical smog pollution will be useful. There are several control strategies: strategies involving reductions in the traffic volumes, strategies which redistribute the diurnal traffic pattern and strategies involving reductions in hydrocarbons and other ozone precursors.

Key words: Photochemical smog, predicting of ozone, regression model

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başlamasından itibaren, tez konusunun seçilmesi, çalışma alanının belirlenmesi, verilerin temin edilmesi, sonuçların yorumlanması ve tezin hazırlanmasına kadar her aşamada yardımlarını esirgemeyen danışmanı hocalarım Sayın Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Orhan CERİT'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında emeği bulunan ve katkılarını esirgemeyen Sayın Prof.Dr. İbrahim PEKER'e, tez izleme komitesi üyeleri Sayın Doç.Dr. Ergun KARACAN ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Meltem SARIOĞLU'na çalışmanın yönlendirilmesinde yaptıkları katkılar için teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında gösterdikleri iyi niyet ve katkılarından dolayı Sayın Prof.Dr. Ali YILMAZ şahsında tüm Çevre Mühendisliği Bölümü elemanlarına, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü elemanlarına ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma Daire Başkanlığı personeline teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, gösterdikleri ilgiden dolayı aileme ve eşime ve bu tezin hazırlanmasında emeği geçenlere sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI	3
2. ATMOSFER	4
2.1. ATMOSFER TABAKALARI: SICAKLIK VE BASINÇ DEĞİŞİMLERİ	5
2.2. SOLAR VE KARASAL RADYASYON	6
2.3. ATMOSFER BİLEŞİMİ	8
2.4. ATMOSFERİK OZON	13
2.5. OZON VE DİĞER FOTOKİMYASAL OKSİDANTLARIN ETKİLERİ	16
2.5.1. <i>İnsan sağlığına etkileri</i>	16
2.5.2. <i>Bitkilere etkisi</i>	17
3. ATMOSFERİK FOTOKİMYA VE KİMYASAL KİNETİKLER	18
3.1. ATMOSFER FOTOKİMYASI	19
4. TROFOSFER KİMYASI	24
4.1. NO, NO ₂ VE O ₃ 'ÜN TEMEL FOTOKİMYASAL DÖNGÜSÜ	25
4.2. CO VE NO _x 'İN ATMOSFER KİMYASI	26
4.3. FORMALDEHİT (HCHO) VE NO _x 'İN ATMOSFERİK KİMYASI	29
4.4. YERSEVİYESİ TROFOSFER KİMYASI	30
4.4.1. <i>Ozon Fotolizi</i>	30

4.4.2. Metan Oksidasyonu	31
4.4.3. Hidrojen Peroksit	34
4.5. HİDROKSİL RADİKALLER	35
4.6. NİTRAT RADİKALLER.....	36
4.7. TROPOSFERİK OZON BÜTÇESİ VE NO _x ETKİSİ.....	37
4.7.1. Troposferik Ozon Giderimi	37
4.7.2. Ozonun Troposferik Kaynağı	38
4.7.3. Troposferin Ozon Bütçesi	41
4.7.4. Bölgesel İklimin Troposferik Ozona Etkisi	41
4.8. NANMETAN ORGANİK BİLEŞİKLERİN TROPOSFERİK KİMYASI.....	42
4.9. ORGANİK /NO _x KİMYASININ ÖZETİ.....	43
4.9.1. Kentsel Ve Kırsal Bölgelerde Ozon Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi	46
4.9.2 VOC/NO_x Oranının Önemi	47
4.10. OZON OLUŞUMUYLA İLGİLİ ORGANİK REAKTİVİTE.....	48
4.11. DİĞER BİLEŞİKLERİN GAZ-FAZ ATMOSFERİK KİMYASI	50
5. ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ VE TEKNİKLERİ	51
5.1. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	53
5.1.1. Matematiksel Modeller	53
5.1.2. Meteorolojik Modeller	54
5.1.3. Atmosferik Kimyasal Taşınım Modelleri	54
5.1.4. İstatistiksel Modeller	56
6. MODEL FORMÜLASYONU	58
6.1. MODEL KARAKTERİSTİKLERİ	58
6.2. MODELİN KURULMASI.....	59
6.3. MODELİN MATEMATİKSEL İFADESİ	61

7. VERİLERİN TOPLANMASI VE HAZIRLANMASI	65
7.1. ÇALIŞMA ALANININ TANITIMI	65
7.2. VERİLERİN TOPLANMASI VE HAZIRLANMASI	65
7.2.1. <i>Kirletici Ölçümleri</i>	67
7.2.2. <i>Meteorolojik Veriler</i>	69
8. REGRESYON MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ	71
8.1. DOĞRUSAL REGRESYON VE EN KÜÇÜK KARELER METODU	71
8.2. MODEL PARAMETRELERİNİN (DEĞİŞKENLERİN) ANALİZİ	75
8.3. O ₃ TAHMİNİ İÇİN ÇOKLU DOĞRUSAL REGRESYON MODELİ	82
8.3.1. <i>Modelin Amacı</i>	83
8.3.2. <i>Adım Adım (Stepwise) Regresyon Tekniği</i>	84
8.3.3. <i>Bağımlı Değişkenin Dönüştürülmesi</i>	85
9. MODEL SONUÇLARI VE KALİBRASYONU	86
9.1. TAMAMLANMIŞ VERİLERLE KURULAN MODELİN KALİBRASYONU	87
9.2. KALİBRASYON SONUÇLARI	89
9.3. HATA ANALİZLERİ	91
9.4. EKSİK VERİLERLE KURULAN MODELİN KALİBRASYONU	95
9.5. MODEL SONUÇLARI	97
10. TARTIŞMA VE SONUÇ	112
11. KAYNAKLAR	116
12. EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Atmosferin Hacimsel Gaz Bileşimi.....	5
Şekil 2.2. Atmosferin Sıcaklık Yapısı (a); Basıncın Yükseklikle Değişimi (b)	6
Şekil 2.3. Elektromagnetik Spektrum.....	7
Şekil 2.4. Güneş ve Karasal Radyasyon Şiddetinin Karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.5. Yaz Dönemi Günlük Tipik Ozon Değişimi.....	15
Şekil 3.1. Toplam UV-B Radyasyonun Günlük Değişimi.....	18
Şekil 4.1. NO_x Karışım Oranının bir Fonksiyonu olarak Troposfer için Hesaplanmış 24 Saatlik Ortalama O_3 Üretim ve Tüketim Hızları....	40
Şekil 7.1. İstanbul Kenti Veri Toplama Noktaları Dağılımı Haritası.....	67
Şekil 8.1. O_3 - NO Dağılımını Veren en Uygun Dönüşüm Fonksiyonu	76
Şekil 8.2. O_3 ile $\text{NO}_2^* \text{GR}(t)$ Değişkeni Arasındaki İlişkiyi Veren en Uygun Regresyon Denklemi.....	77
Şekil 8.3. O_3 – TNMHC Değişkeninin Altıncı Dereceden Polinomial İlişkisi	78
Şekil 8.4. O_3 – $\text{O}_3(t-1)$ İlişkisinin Üçüncü Dereceden Polinomial en Uygun Eğrisi.....	79
Şekil 8.5. O_3 Rüzgar Hızı İlişkisinin Üçüncü Dereceden Polinomial Eğrisi...	80
Şekil 8.6. O_3 - Sıcaklık Arasındaki Üçüncü Dereceden Polinomial İlişki	80
Şekil 8.7. O_3 - Bağıl Nem değişkeninin Altıncı Dereceden Polinomial İlişkisi.....	81

Şekil 8.8. O ₃ -Yağış İlişkisinin 6. Dereceden Polinominal Fonksiyonu.....	82
Şekil 9.1 Eşit Varyanslılık Testi için Studentized Residuals-Bağımlı Değişken Grafiği.....	92
Şekil 9.2. Standardize Edilmiş Hataların Histogramı.....	93
Şekil 9.3. Normal Dağılım Grafiği.....	94
Şekil 9.4. İstanbul Kentindeki O ₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Nisan1999.....	100
Şekil 9.5. İstanbul Kentindeki O ₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Mayıs 1999..	100
Şekil 9.6. İstanbul Kentindeki O ₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Haziran1999	101
Şekil 9.7. İstanbul Kentindeki O ₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Temmuz1999	101
Şekil 9.8. İstanbul Kentindeki O ₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Ağustos 1999	102
Şekil 9.9. İstanbul Kentindeki O ₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Eylül 1999	102
Şekil 9.10. California Kuzey Kıyılarında Atmosferde ölçülen ve Tahmin Edilen O ₃ Konsantrasyonlarının gün içerisindeki değişim.....	103
Şekil 9.11. Ozon ve Ozon Öncülerinin Klasik Günlük Oluşum Modeli (Los Angeles)	103
Şekil 9.12. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemlen Belirlenen O ₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _Nisan 1999.....	105
Şekil 9.13. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemlen Belirlenen O ₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _Mayıs 1999.....	105
Şekil 9.14. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemlen Belirlenen O ₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _Haziran 1999.....	106

Şekil 9.15. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemle Belirlenen O ₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _ Temmuz 1999.....	106
Şekil 9.16. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemle Belirlenen O ₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _ Ağustos 1999.....	107
Şekil 9.17. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemle Belirlenen O ₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _ Eylül 1999.....	107
Şekil 9.18. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen O ₃ ile Gözlem Değerlerinin Altı Aylık Değişimi _ Nisan99- Eylül 1999.....	108
Şekil 9.19. Yıl Boyunca Maksimum Saatlik Ozon Konsantrasyonları (Bottesford,Leicestershire,UK,1984)	110
Şekil 9.20. Havadaki VOC ve NO _x Karışımlarından Türetilen Tipik Ozon Eş Eğrileri	111

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Atmosferin Temel Gaz Bileşimi.....	5
Tablo 2.2. Tipik Yaz Dönemi Günlük Maksimum Ozon Konsantrasyonları..	15
Tablo 3.1. Değişik Işık Dalga Boylarında Enerji Aralıkları	20
Tablo 3.2. Atmosfer Kimyasında Önemli Bazı Fotokimyasal Reaksiyonlar.....	21
Tablo 3.3. Atmosferde Yaygın Solar Radyasyonu Absorplayan ve Absorplamayan Türler.....	23
Tablo 4.1. Troposferin Ana Bileşimi ve İz Gazların Tipik Ömürleri.....	25
Tablo 7.1. İstanbul Kenti, Kirletici Örnekleme Bilgileri	67
Tablo 7.2. Eksik Verilerin Regresyonla Hesaplanması	69
Tablo 7.3. Eksik Verilerin Tamamlanmasından Öncesi ve Sonrası Ortalamaları	69
Tablo 7.4. Stepwise Regresyon Analizinde Değerlendirilecek Değişkenler ..	70
Tablo 8.1 Stepwise Regresyon Analizinde Kullanılan Tahminleyici Değişkenlerin Tanımı.....	83
Tablo 9.1. Ozon Tahmin Denklemi İstatistikleri.....	90
Tablo 9.2 Hata Terimleri Korelasyonu için Durbin - Watson İstatistiği Sonuçları.....	95
Tablo 9.3. Eksik verilerle Kurulan O ₃ Tahmin Modeli Denkleminin İstatistikleri	96
Tablo 9.4. O ₃ Tahmin ve Ölçüm Değerlerinin Gün İçerisindeki Aylık Bazda Ortalamaları.....	99
Tablo 9.5 1970've 1980'li yıllarda Değişik Kentlerde bir Saatlik Pik Ozon Konsantrasyonları (EPA standardı 12 pphm (= 20 ppb).....	110

1. GİRİŞ

Atmosfer kirliliğini diğer kirliliklerden ayıran en önemli özellik, atmosfer içerisinde güneş radyasyonu ile kimyasal reaksiyonların başlatılıyor olmasıdır. Fotokimyasal smog, atmosferin troposfer tabakasında başlayan ve ozon (O₃), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), kükürt dioksit (SO₂), karbon monoksit (CO) ve organiklerin karıştığı reaksiyonların oluşturduğu bir kirliliktir. Antropojenik ve doğal kaynaklardan atmosfere bırakılan kirleticiler, kimyasal ve fiziksel faktörlerin etkisiyle kompleks reaksiyonlar sonucu değişik oksidantlara dönüşmektedir. Fotokimyasal smog olarak adlandırılan bu kompleks oksidant oluşumunun temel göstergesi ozondur. Üretilen oksidantların yaklaşık % 90'ını ozon oluşturmaktadır. Bu açıdan fotokimyasal smog oluşumunu ozon konsantrasyonu ile veya ozon oluşum hızı ile temsil etmek mümkündür.

Onlarca tür kirleticinin karıştığı, yüzlerce reaksiyonun gerçekleştiği fotokimyasal smog oluşum mekanizmasının iyi anlaşılması, atmosfer ortamının doğal durumunun ve davranışının anlaşılmasına bağlıdır. Atmosfer kompozisyonu, atmosfere bırakılan kirletici envanterinin saptanması, atmosferde meydana gelen olayların fiziksel ve kimyasal nitelikleri, fotokimyasal smog oluşumunu doğrudan etkileyen dinamiklerdir. Atmosferdeki kirleticilerin birbirleriyle gerçekleştirdikleri reaksiyonların sonuçlarını, güneş radyasyonu, rüzgar hızı, nem, bulutluluk gibi fiziksel faktörlerin etkisini göz ardı ederek yorumlamak doğru olmayacaktır. Bu açıdan, kirletici tür ve niteliklerinin bilinmesi yanında, atmosferin fiziksel ve kimyasal bileşenlerinin ortaya konulması fotokimyasal smog mekanizmasının açıklanmasına oldukça anlamlı ve gerekli bir katkı oluşturacaktır.

Dünya üzerinde pek çok şehirde insanların fotokimyasal smogtan olumsuz etkilenmeleri, ülkeleri, hava kalitesinin artırılması yönündeki çalışmalarda bu ikincil kirliliğin de azaltılmasının gerekliliği hususuna yöneltmiştir. Pek çok şehir aşırı ozon konsantrasyonlarının olduğu episodlar yaşamıştır. Ozonun yüksek konsantrasyonlarda insan solunum sistemi üzerinde olumsuz etkisinin olduğu,

doza bağlı olarak akciğer fonksiyonlarını önemli şekilde etkilediği bilinmektedir. sonuçta hava kirliliğinin azaltılması; yalnız insan sağlığına olan risklerin azaltılması için değil; bitki, malzeme zararlarının da azaltılması için arzu edilmektedir. Klasik hava kirliliğinin yanında ozon azaltımının gerekliliği son yıllarda ortaya konulmuştur.

Ülkemizde de yoğun araç trafiğinin bulunduğu kalabalık kentlerde bu türden bir ikincil kirlilik yaşanmaktadır. Tez alışması kapsamında İstanbul kenti için özellikle yaz aylarında yaşanan fotokimyasal smog kirliliğinin oluşturum mekanizmasının modellenmesine çalışılmıştır. Ozon oluşturumu NO_x ve reaktif organik gazlarla (ROG) birlikte meteorolojik şartlar tarafından kontrol edildiğinden ve atmosferde cereyan eden fiziksel ve kimyasal proseslerin oldukça karmaşık oluşturum nedeniyle; fotokimyasal smog oluşturum mekanizması, mekanizmanın modellenme ve sonuçların yorumlanmasına katkı sağlayacağı düşünceyle çalışmanın ilk bölümlerinde ayrıntılı olarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Atmosferik kirliliğin azaltılmasına yönelik yasal düzenlemeler, ozonla ilgili hava kalitesi modellenmesi çalışmalarının çoğaltılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ozon oluşturum prosesinin fiziği ve kimyası üzerine kurulan bu modeller, basitleştirilmiş ilişkileri kullananlardan, uygulamaları sınırlı hayli kompleks olanlara kadar değişik nitelikte olabilmektedir.

Oldukça kompleks modellerin uygulama sınırlılıkları nedeniyle ozon oluşturum sürecinin temel fiziksel ve kimyasal prensiplerini basitleştiren modeller sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ozon oluşturumuna karışan temel fiziksel ve kimyasal kabulleri basitleştiren model İstanbul kenti hava kalitesi için uygulanmıştır. Geliştirilen model İstanbul kentinde Nisan – Eylül 1999 dönemi için farklı günlerde ve günün farklı zaman aralıklarında ozon tahmini için kullanılmıştır.

Model yapısı günlük ozon oluşturum proseslerini dikkate alarak; bir denklem sisteminde formüle edilmiştir. Kurulan ozon tahmin denkleminin çözümü ve denklem parametrelerinin hesabında istatistiksel yöntem kullanılmıştır. Çoklu

doğrusal regresyon yönteminde en küçük kareler tekniğiyle, denklemi oluşturan kimyasal faktörlerin (NO, NO₂, NMHC, vb) ve fiziksel faktörlerin (güneş radyasyonu, nem, rüzgar hızı vb.) ozon oluşumundaki katkıları belirlenmiştir. Ozon oluşumuyla ilişkili değişkenler ve ilişki düzeyleri istatistiksel anlamlılık seviyesi içerisinde belirlenmiştir. Kurulan modelin uygunluğu ve güvenilirliği istatistiksel yöntemler kullanılarak test edilmiştir.

Ozon oluşumuyla ilgili parametreleri içeren regresyon modelinin, regresyon kabullerini sağlayıp sağlamadığı hata analizlerinin yapılmasıyla ortaya konulmuştur. Kalibre edilen model İstanbul kenti için değişik gün ve zaman aralıklarında ozon tahmininde kullanılmıştır. Yapılan tahminlerin yeterliliği gözlem değerleriyle karşılaştırma yapılarak test edilmiştir. Sonuçlar geliştirilen model doğrultusunda yorumlanarak gerekli önerilerde bulunulmuştur.

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, genel olarak, fotokimyasal smog oluşum mekanizmasının incelenmesi, İstanbul Kenti'nde ölçülen hava kalitesi parametreleri ile meteorolojik verilerin birlikte değerlendirilmesi ile, kentte fotokimyasal smog oluşum modelinin geliştirilmesi ve oluşturulan bu modelin genelleştirilerek, kontrol stratejilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

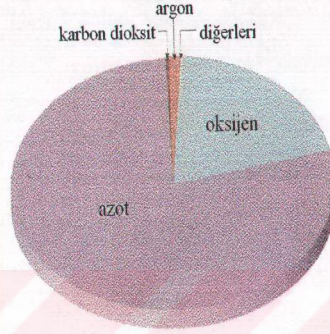
2. ATMOSFER

Dünya atmosferi bir hayat kaynağı olan gazlardan oluşmasının yanında, güneşin sıcaklık ve radyasyon etkisinden koruyan bir kalkan oluşturmaktadır. Atmosfer kompozisyonunu Şekil 2.1. ve Tablo 2.1.'de verildiği gibi hacimsel olarak % 99'unu azot ve oksijen oluşturmaktadır [1]. Kuru ve temiz havanın % 1 lik kısmını ise argon (%0.93) ve diğer gazlar oluşturur. CO₂ düşük oranlarda olmasına rağmen (% 0.036) meteorolojik açıdan oldukça önemlidir. Diğer gaz bileşenler, eser gazlar, atmosferin % 1' inden daha azdır. Ancak bu gazlar dünyanın radiatif dengesinde ve atmosferin kimyasal özellikleri üzerinde kritik bir rol oynarlar. Atmosferik eser türler global ölçekte artış göstermektedir. CO₂, metan (CH₄), nitrooksit (N₂O) ve değişik halojen içeren bileşiklerin artan konsantrasyonları, atmosferik termal izolator olarak davranmaktadır. Antartik ozon deliğinin meydana gelmesi, mevcut eser element emisyonlarının büyük ölçekte olması, atmosfer kimyasının alt üst olduğunu göstermektedir. Gözlemler, stratosferik ozon seviyesinin azalma gösterirken; geçtiğimiz yüz yılda yer seviyesi ozon konsantrasyonunun arttığını göstermektedir [2]. Stratosferdeki ozon, zararlı solar ultraviyole radyasyondan organizmaların yaşamlarını korurken; troposfer tabakasındaki ozon, insan sağlığı ve bitkilere olumsuz etkiler yapabilmektedir.

Endüstriyel gelişim boyunca atmosferik partiküllerin miktarları da artmaktadır. Aerosoller iklimi ve stratosferik ozon konsantrasyonunu etkilemektedir. Atmosfer aynı zamanda teknolojik hayatın pek çok ürünü için bir alıcı ortamdır. Bu girdiler fosil yakıtların yanma ürünlerini ve yeni sentetik kimyasalları içerir. 1970'lerde spreylerden ve buz dolaplarından kaynaklanan kloroflorokarbonların stratosferik ozon azalmasına sebep olması buna bir örnek olarak gösterilebilir.

Tablo 2.1. Atmosferin Temel Gaz Bileşeni [1]

bileşen	hacimsel yüzde	konsantrasyon (ppm)
Azot (N ₂)	78.084	780,840.0
Oksijen (O ₂)	20.946	209,460.0
Argon (Ar)	0.934	9,340.0
Karbon dioksit (CO ₂)	0.036	360.0
Neon (Ne)	0.00182	18.2
Helyum (He)	0.00524	5.24
Metan (CH ₄)	0.00015	1.5
Kripton (Kr)	0.000114	1.14
Hidrojen (H)	0.00005	0.5

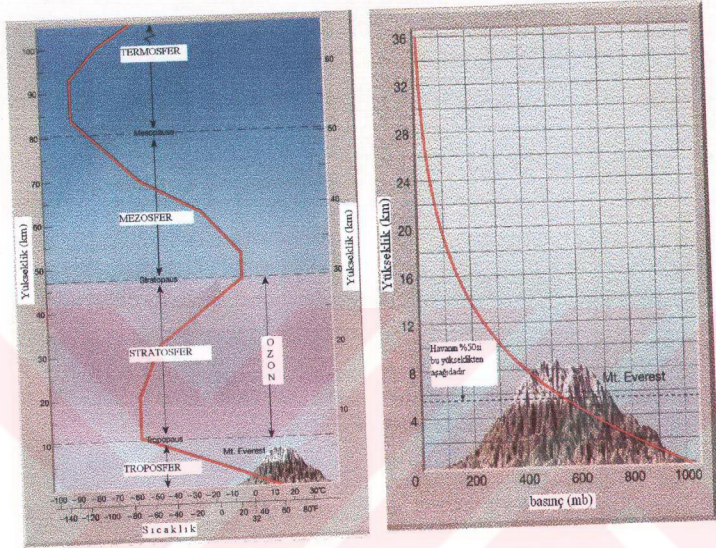


Şekil 2.1. Atmosferin Hacimsel Gaz Bileşeni [1]

2.1. Atmosfer Tabakaları: Sıcaklık ve Basınç Değişimleri

Atmosferin düşey profilini çıkarmak için yükseklikle atmosferik sıcaklığı ve basıncı anlamak gereklidir.

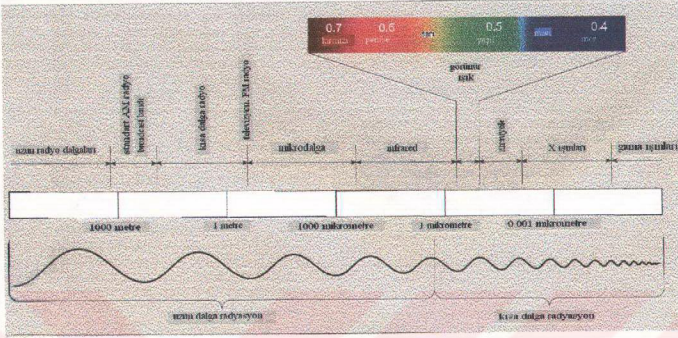
Dünya atmosferi yüksekliğe bağlı olarak değişik sıcaklıklar ve basınçlarla karakterize edilir. Gerçekte yükseklikle ortalama sıcaklık değişim profilinin değişimi atmosfer tabakalarını ayırt etmenin temelidir (Şekil 2.2a). Atmosferik basınç basitçe yukarıdaki havanın ağırlığıdır. Basınç doğal olarak yükseklikle düşer. Basınç değerlerinin yükseklikle değişimi profili bu düşüşün sabit olmadığını göstermektedir (Şekil 2.2b). Basınç düşme hızı dünya yüzeyi yukarılarında daha büyük, daha yükseklerde ise daha düşük olarak azalmaktadır.



Şekil 2.2. Atmosferin Sıcaklık Profili (a); Basıncın Yükseklikle Değişimi (b) [1].

2.2. Solar ve Karasal Radyasyon

Radyasyon genellikle, bir nesne ile etkileştiğinde meydana getirdiği etki ile tanımlanır. Örneğin; göz retinası görünür bölge diye adlandırılan dalga boyundaki radyasyonu algılar. Dalga boyuyla tanımlanan radiant (ışın enerjisi) radyasyon spektrumu olarak adlandırılır. Radyasyon veya elektromanyetik spektrum Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Bu spektrumdaki radyasyonun tüm formlarını güneş yayar, ancak bu radyasyon türlerinin miktarları farklıdır. Güneşten gelen radiant (ışın) enerjisinin çoğu spektrumunun görünür ve görünür bölge yakınlarında yoğunlaşmıştır. 0.4 ve 0.7 mikrometre dalga boyundaki bu dar görünür bölge toplam ışımın % 43 'ünü temsil eder. Geriye kalan ışımın % 49'u görünür bölgenin en yakınındaki infrared zonunda yoğunlaşmıştır. UV bölümü ışımın % 7'lik kısmıdır. Solar radyasyonunun %1'den daha az bir kısmı da X-ray, gama ışınları ve radyo dalgaları şeklinde yayınlanır.

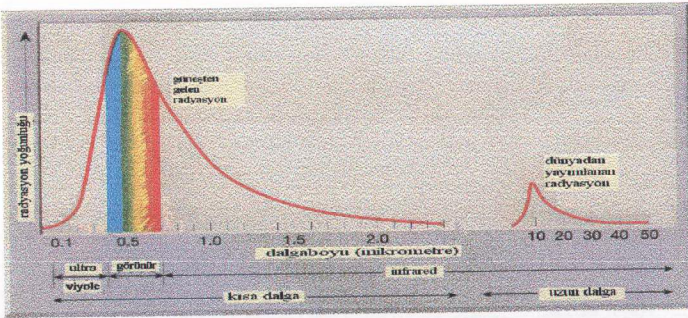


Şekil 2.3. Elektromagnetik Spektrum [1].

Solar Radyasyon:

Temelde dünyaya ulaşan bütün enerjiler güneşten gelir. Tüm cisimler radyasyon yayarlar, bu radyasyon emisyonlarının oranı ve dalga boyları radyasyon yayan cismin sıcaklığına bağlıdır.

6000 K yüzey sıcaklığına sahip olan güneş, maksimum enerjisi görünür bölgeye düşen 0.5 mikrometre dalga boyunda yayımlar. Buna karşılık ortalama yüzey sıcaklığı 300 K olan dünya, maksimum enerjisi infrared (ısı) bölgesine düşen 10 μm dalga boyunda yayımlar (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Güneş ve Karasal Radyasyon Şiddetinin Karşılaştırılması [1].

Güneşten yayımlanan radyasyonun yalnızca % 25'i atmosferde herhangi bir müdahale olmaksızın dünya yüzeyine direk ulaşır. % 26'lık kısım yüzeye, etrafa saçılarak ulaşır. Böylece toplam ışıma enerjisinin yaklaşık % 51' lik kısmı dünya yüzeyine ulaşır. Gelen güneş radyasyonunun %30' u atmosfer, bulutlar, kar ve su gibi yansıtıcı yüzeylerle uzaya tekrar yansıtılır. Geri kalan %19' luk kısım ise bulutlar ve atmosferik gazlar tarafından absorplanır.

2.3. Atmosfer Bileşimi

Hemen hemen periyodik cetveldeki her element atmosferde bulunur, ancak atmosferik türleri kimyasal kompozisyonuna göre sınıflandırmak faydalı olacaktır. Böyle düşünüldüğünde atmosferik türler 4 ana gruba ayrılabilir;

1. Kükürt içeren bileşikler
2. Azot içeren bileşikler
3. Karbon içeren bileşikler
4. Halojen içeren bileşikler

Ancak bu kategoriler birbirlerinden kesin sınırlarla ayrılamazlar, örneğin pek çok kükürt içeren bileşik karbon atomları da içermektedir. Hemen hemen tüm atmosferik halojenler temel bir karbon atomu içerirler. Atmosfere yayılan her bir element pek çok dönüşümü içeren bir döngüde yer alır. Bu durum elementlerin biojeokimyasal döngüsü olarak adlandırılmaktadır [3]. Bu döngü, bir elementin veya bileşiğin atmosfer, okyanus, biosfer ve karasal bölgeler boyunca taşınımını, farklı rezervuarlardaki miktarlarını ve onlar arasındaki değişim oranını temsil etmektedir. Suyun okyanus, atmosfer ve karasal bölgeler boyunca sirkülasyonu tam bir biojeokimyasal döngü örneğidir. "Biojeokimyasal" döngü terimi genellikle "hayat elementleri" olan "C, O, N, S ve P nin " atmosfer, okyanus, sedimentler ve canlı organizmalar içeren rezervuarları ile birlikte global veya bölgesel döngülerini tanımlamak için kullanılır. Bu döngüler sırasında türlerin rezervuarlarda kalış süreleri bu ortamdaki pek çok prosesin etkilenmesi anlamına gelmektedir.

Kükürt İçeren Bileşikler

Atmosferde başlıca kükürt bileşikleri H_2S , CH_3SCH_3 , CS_2 , SO_4 ve SO_2 formundadır. Toplam kükürt emisyonlarının yaklaşık %75' ini antropojenik emisyonlar oluşturur ve antropojenik emisyonların % 90' ı kuzey yarım küreden kaynaklanmaktadır [3].

Azot İçeren Bileşikler

Troposfer veya stratosfer kimyası içerisinde yer almayan ve kimyasal olarak stabil olan N_2 'nin dışında önemli azot içeren türler; nitroz oksit (N_2O), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO_2), nitrik asit (HNO_3) ve amonyaktır (NH_3) [4].

Azot oksitler (NO ve NO_2) atmosfer kimyasında en önemli moleküller arasında yer almaktadır. NO_x konsantrasyonlarını atmosferde anahtar kimyasallar haline getiren onların fotokimyasal smog oluşumundaki önemli rolleridir [5-7].

Reaktif azot bileşikleri; nitrik asit (HNO_3), nitroz asit ($HONO$), nitrat radikali (NO_3) dinitrojen pentoksit (N_2O_5), peroksinitrik asit (HNO_4), peroksiasetil nitrat (PAN) alkil nitrat ($RONO_2$, $RC(O)OONO_2$) ve peroksi alkil nitratları ($ROONO_2$) içermektedir. NO_x 'in reaktif azot bileşiklerine oranı NO_x ' in bir hava kütesine başlangıçtaki girişinden sonra meydana gelen kimyasal prosesi yansıtmaktadır. Kentsel bölgelerde NO_x kaynağının çok olması ve NO_x 'in diğer reaktif azot bileşiklerine dönüşümü birkaç saat sürmesi nedeniyle kentsel bölgelerde NO_y konsantrasyonları önem kazanmaktadır [8].

Karbon İçeren Bileşikler

Karbon içeren bileşikler tüm hayatın merkezidir. Bitkiler, hayvanlar ve insanlar her gün binlerce organik bileşik sentezlerler. Özellikle, atmosfer kimyasıyla ilgili olan karbon içeren bileşikleri;

Hidrokarbonlar

Uçucu organik bileşikler (VOC)

Biyolojik hidrokarbonlar

Karbon monoksit

Karbon dioksit şeklinde sınıflandırılabilir.

a. Hidrokarbonlar

Hidrokarbonlar çeşitli gruplarda tanımlanabilen ve yalnızca hidrojen ve karbon içeren maddelerdir. [9]. Doymuş hidrokarbonlar C_nH_{2n+2} ampirik formülüne sahiptirler ve karbon atomları arasında yalnızca tek bağ içerirler. Diğer bir temel grup hidrokarbonlar ise doymamış hidrokarbonlar olarak adlandırılır ve çift veya üçlü karbon bağları içerir.

Atmosfer kimyasında önemli bir rol oynayan doymuş hidrokarbon veya alkanlar C_nH_{2n+2} molekül formülüne sahiptir ve normal şartlar altında gaz fazındadırlar. Dünyada genellikle yakıt olarak kullanılan hidrokarbonların binlerce tonu her gün enerji üretmek için yakılmaktadır.

Atmosfer kimyası ile ilgili diğer bir karbon içeren bileşik grubu da olefin olarak da tanımlanan alkenlerdir. C_nH_{2n} genel formülüne sahip bu grup bir elektron çiftini paylaşan komşu iki karbon atomundan oluşur.

Aromatik hidrokarbonların en bilineni halkalı bir bileşik olan benzendir. Benzende de C=C çift bağı bulunur. Yaygın aromatik hidrokarbonlar, özellikle toluen, *o*-ksilen, *m*-ksilen ve *p*-ksilen ağırlıklı olarak taşıt eksozlarından kaynaklanmaktadır [10].

Hidrokarbonlar, bir veya daha fazla oksijen atomu kazanabilirler. Bu durumda bunlara "oksijenlenmiş hidrokarbonlar" denir ve atmosfer kimyası için önemli iki tür karbonil bileşikler olarak da tanımlanan *aldehitler* ve *ketonlar*dır. Atmosferik hidrokarbonlar fotokimyasal oksidant üretiminde önemli bir rol oynadığından; HC konsantrasyonları A.B.D [11,12], İngiltere [13-15], Mısır [16], Norveç [17], Japonya [18] gibi pek çok ülkelerde hem kentsel ve hem de kırsal bölgeler için sürekli olarak ölçümlenerek gözlenmektedir. Taşıt emisyonlarının; HC ların en büyük antropojenik kaynağı olduğu da değişik kent atmosferlerinde yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur [19-23,24].

Metan atmosferde, stratosfer ve troposfer kimyasına katılan diğer bir organik bileşendir. Son yıllarda atmosferik konsantrasyonu artmaktadır [25]. Ancak fotokimyasal smog oluşumunda reaktivitesi az olan bir hidrokarbondur.

Biyosferik emisyonlar atmosferik metan kaynağının yaklaşık %20-40'ını oluşturmaktadır [26,27]. Ayrıca metan sera etkisinden sorumlu gazlardan biri olarak bilinmektedir [28].

b. Uçucu organik bileşikler (VOC)

Uçucu organik bileşikler (VOC) terimi, CO ve CO₂ hariç tüm gaz fazındaki atmosferik organikleri ifade eder. VOC'lar şehir ölçeğinden global ölçeğe kadar tüm atmosferik kimyanın merkezini oluşturmaktadırlar. VOC emisyonlarının yaklaşık 600 farklı bileşiği içerdiği bilinmektedir [3].

Motorlu taşıtlardan yayınlanan VOC' lar hem yakıtın yanmasıyla hem de onun buharlaşması ile oluşan hidrokarbonlar olup, alkan ve aromatik emisyonların başlıca kaynaklarını oluşturmaktadır [19-23,29].

c. Biyojenik hidrokarbonlar

Biyojenik hidrokarbonlar büyük kent yakınlarında fotokimyasal ozon oluşumunda oynadıkları rol ile dikkate alınması gereken maddelerdir. Biyojenik hidrokarbonların her biri, onları atmosferde hayli reaktif hale getiren olefinik bir çift bağla karakterize edilirler. Bu aktifliklerinin bir sonucu olarak bu moleküllerin atmosferik kalış süreleri oldukça kısadır. İzopren (2- metil-1.3 bütadien, C₅H₈) biyojenik hidrokarbonlar arasında en yaygın türlerdir [30,31].

d. Karbon monoksit (CO)

OH ile metan oksidasyonu CO' in en önemli kaynağıdır. Diğer kaynakları; yakma ve endüstriyel prosesleri içeren teknolojik prosesler, yangınlar ve metan olmayan hidrokarbonların oksidasyonudur. Ancak kaynaklarda belirsizlikler vardır. Karbon monoksitin 2/3 'nin antropojenik olarak üretilen ve metan oksidasyonunu da içeren antropojenik aktivitelerden kaynaklandığı ifade edilmektedir [32].

e. Karbondioksit (CO₂)

Atmosferik CO₂ seviyesi 1800'lerde yaklaşık 280 ppm den endüstri devriminin başlamasıyla günümüzde 380 ppm'e kadar artmıştır. CO₂ seviyesinin fosil yakıt yanması ile orantılı olarak da yılda yaklaşık 1.8 ppm'lik bir artışla devam edeceği düşünülmektedir [33]. Fosil yakıtlardan kaynaklanan CO₂ in %30 ila % 50 si okyanuslar tarafından atmosferden giderilir ve çözünmüş inorganik karbon olarak diplere taşınır, burada okyanustaki biyolojik organizmalar tarafından biyojenik karbon üretilir. Su yüzeyi CO₂ i sıcaklığa, rüzgar hızına, sıvı ve hava fazı konsantrasyonuna bağlı olarak absorplar veya desorplar [34].

Halojen İçeren Bileşikler

Halokarbonlar geniş çapta endüstride soğutucu, püskürtücü ve çözücüler olarak kullanım alanına sahiptir.. Antropojenik kaynaklı halokarbonların atmosfere global emisyonu 1940' ta ihmal edilebilecek miktarlardan 1990' da 2.5 Tg/yıl' a (T (tera) = 10¹²) ulaşmıştır. Atmosferde global ortalama klor seviyesi 1945' te 1 ppb ve bunun %25'i antropojenik iken, 1995' te toplam klor yüklenmesi 3.5 ppb' ye yükselmiştir ve bunun da %85'i antropojeniktir [3].

Kloroflorokarbonlar stratosferik ozon boşluğundan sorumlu gazlardır. Ozon tabakasının korunması için CFC'ların azaltılmasını amaçlayan uluslararası protokoller imzalanmıştır [35].

Partiküler Maddeler

Atmosferde partiküllerin doğal ve antropojenik kaynakları bulunmaktadır. Polen, sporlar, bakteri, virüs, protozoa, fungi, bitki iplikçığı ve volkanik tozlar partiküllerin doğal kaynakları; uçucu küller, duman, is, metalik oksit ve tuzları, ve metal tozları da partiküllerin antropojenik kaynaklarıdır. Atmosfere partiküller, direkt olarak yayınlanabildiği gibi (birincil aerosol), atmosferde gaz-partikül dönüşüm prosesleri ile de oluşabilir (ikincil aerosol). Atmosferik aerosollerin genellikle bir kaç nanometre (nm) boyutundan mikrometre (µm) boyutuna kadar değişen partiküller olduğu kabul edilir [36-43].

2.4. Atmosferik Ozon

Ozon (O_3) son yüzyılın ortalarında keşfedilen ve dünya atmosferinde eser miktarlarda doğal olarak üretilen reaktif oksitleyici bir gazdır. Yüzyılın sonlarında spektroskopik çalışmalar ozonun stratosfer tabakasında, yere yakın bölgelerden çok daha yüksek karışım oranlarında bulunduğunu göstermiştir. stratosferde ozonun bulunuşunun kimyasal temelleri 70 yıl önce açıklanmaya başlanmıştır. Bununla beraber son 30 yıl içerisinde, antropojenik olarak yayınlanan ve doğal ozon seviyesinde ciddi bir azalmaya sebep olma potansiyeli bulunan substratlar giderek artmıştır. Yaklaşık aynı periyotta, troposferde antropojenik emisyonların ozon artışına sebep olduğu da gözlenmiştir. Solar ultraviyole radyasyonu perdelemek için stratosferik ozon gerekli iken, yer seviyesinde yüksek konsantrasyonlardaki ozonun ise canlılar üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır.

Dünya atmosferik ozonunun çoğu (%90) stratosferde bulunur ve burada güneşten yayınlanan 240 ve 290 nm arasındaki kısa dalga boyulu ultraviyole radyasyonun absorplanmasında kritik bir rol oynar. Bu radyasyon, tek hücreli organizmalara ve daha yüksek bitki ve hayvan hücre yüzeylerine zarar vermektedir. Özellikle 290-320 nm dalga boyundaki ultraviyole radyasyon biyolojik olarak aktiftir. Stratosferik ozon seviyesindeki düşüş, yer seviyesinde bu dalga boyunda ultraviyole radyasyonun artmasına ve cilt kanseri riskinin artmasına sebep olmaktadır (yaklaşık olarak Stratosferdeki ozondaki %1'lik azalış UV-B radyasyonda %2'lik artışa neden olmaktadır) [3].

Kuzey orta enlemlerde ($30^{\circ}N-60^{\circ}N$) stratosferik ozonun düşey karışım trendi 1970'lerden beri azalma göstermektedir. Bu azalma mevsimsel olarak kış aylarında (aralık-mart), yaz aylarından (mayıs-ağustos) daha çok olmaktadır. Kışlık stratosferik ozon trendinin her on yılda $35^{\circ}N-55^{\circ}N$ enlemlerinde % -1.2 ile % -3 oranında iken yaz aylarında bunun %-0.6 olduğu hesaplanmaktadır [44]. Ozondaki bu azalma değişik bölgelerde farklılık göstermekle birlikte; model çalışmaları, genel olarak yaz aylarındaki ozon kaybının yıllık % 0.5 olacağını göstermektedir [45]. 1979'dan 1991'e kadar yapılan uydu ölçümleri güney yarımkürede aynı enlemlerde de benzer ozon azalımının olduğunu göstermektedir.

1979'dan 1989'a kadar 11 yıllık periyotta 69°S ve 69°N arasında toplam global ortalama ozon azalmasının % 3.5 olduğu rapor edilmektedir. CFC'lerin dünya genelinde kullanılmasına rağmen, stratosferdeki ozon kaybı güney yarımkürede Antartika üzerinde büyük miktarlarda olmuştur. 1995 de Antartika üzerindeki bu ozon deliğinin Amerika kıtasının iki misli büyüklüğünde olduğu anlaşılmıştır. Günümüzde toplam ozonda önemli bir azalma tüm sezonlarda, kuzey ve güney yarımkürede hem orta hem de yüksek enlemlerde gözlenmektedir [3].

1960'lardan beri troposferik ozon bütçesine, troposferde ozon üretiminin yanında stratosferden taşınım hususu tartışılmaktadır. Ortak kanı; yerinde fotokimyasal üretimin troposferik ozonun temel kaynağı, stratosferden troposfere taşınımın ise ikinci kaynağı olduğudur [46,47].

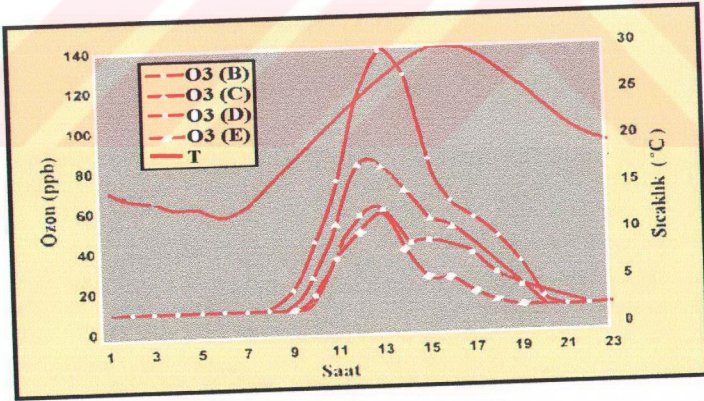
Stratosferik ozon azalırken troposferik ozon artmaktadır. Önceleri ozon, bir dezenfektan olarak bilindiği için onun sağlığı koruduğuna inanılıyordu. Paris yakınlarında troposferik ozon ölçümleri 100 yıl önce ortalama 10 ppb civarında olduğunu ancak son ölçümler Avrupa'nın en kirli bölgelerinde ozon karışım oranlarının 20-45 ppb olduğunu göstermiştir. Avrupa'da son 30 yılda ortalama ozon konsantrasyonlarında yıllık %1-2 artış olduğu belirlenmiştir [3].

Global ozon ölçümleri O₃ karışım oranında yükseklikle genel bir artışın olduğunu, stratosfer-troposfer değişiminin troposferik ozonun bir kaynağı olduğunu ve yukarı troposferde O₃ üretiminin etkili olduğunu göstermektedir. Kuzey Amerika ve Avrupa'da kentsel ve kırsal bölgeler için yer seviyesi ozon gözlem verileri oldukça yaygındır [48]. Çoğu kırsal kuzey bölgelerde ozon konsantrasyonlarının günlük bir çevrim ile değiştiği gözlenmiştir. Bu çevrimde sabahın erken saatlerinde gün doğmadan önce O₃ minimum, öğleden sonraki saatlerde maksimum konsantrasyona sahip olmaktadır (Şekil 2.5) [49]. O₃'ün bu günlük çevrim modeli günlük fotokimyasal üretim veya yukarıdaki ozon zengini havanın aşağılara taşınımı ile kuru-yaş depolanma ve gece NO ile reaksiyonla kayıp proseslerinin bir kombinasyonunun sonucudur. Gece NO ile reaksiyon, fotokimyasal üretimin olduğu normal sıcaklık profilinin, bir inversiyonla düşey taşınımın engellendiği durumda olmaktadır. Gerçekte pek çok kentsel bölgede

gece vakitlerinde ozon kaybına sebep olacak kadar NO kaynağı bulunmaktadır. Bazı meteorolojik şartlar altında, NO_x ve VOC emisyonları 200-400 ppb 'lik bir ozon konsantrasyonlarına sebep olabilir. Ozonun ve ilişkili oksidant türlerinin bu şekildeki üretimi fotokimyasal hava kirliliği olarak adlandırılır; ilk kez 1940'larda Los Angeles 'da fark edilmiştir. Gözlem verileri ozonun günlük maksimum konsantrasyonlarında kent-kenarkent bölgelerinden kırsal bölgelere daha sonra da uzak bölgelere taşınırken sistematik bir azalma modeli göstermektedir (Tablo 2.2) [3, 50].

Tablo 2.2. Tipik Yaz Dönemi Günlük Maksimum Ozon Konsantrasyonları [3].

Bölge	Ozon (ppb)
Kentsel kenar kent (banliyö)	100-400
Kırsal	50-120
Uzak tropikal orman	20-40
Uzak denizel bölge	20-40



Şekil 2.5. Yaz Dönemi Günlük Tipik Ozon Değişimi [49].

2.5. Ozon ve Diğer Fotokimyasal Oksidantların Etkileri

Ozon havadaki fotokimyasal oksidantlar içerisinde en çok bulunanıdır ve yaklaşık oksidant havuzunun % 90' ını oluşturur. Hava kirliliğinde önemli diğer fotokimyasal oksidantlar; atomik oksijen (O), uyarılmış aktif moleküler oksijen (O_2), peroksiasetil nitrat (PAN), azot dioksit (NO_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), aldehitler ve alkil nitratlardır. Ozon ve bu fotokimyasal oksidantlar insan sağlığı, bitki ve diğer malzemeler üzerine olumsuz etki ederler. Bu etkiler, temas süresi, pik konsantrasyon, etkiye maruz kalan türün özelliklerine göre değişiklik göstermektedir.

2.5.1. İnsan sağlığına etkileri

Ozonun da içinde bulunduğu fotokimyasal oksidantlar öksürük, nefes darlığı, nefes borularında daralma, baş ağrısı, göğüste daralma ve yanmaya, akciğer fonksyonlarında bozulma kırmızı kan hücrelerinin yapısının değişmesine, faranjit, laranjit, göz, burun ve gırtlak tahrişine sebep olabilmektedir.

Çok sayıda klinik çalışmada 0.37 ppm seviyesinde fotokimyasal oksidantlara maruz kalan insanlarda önemli sağlık etkilerinin olduğu rapor edilmektedir [51]. Sağlıklı yetişkin kişilerde 0.12 ppm veya daha büyük konsantrasyonlarda O_3 'e maruz kalındığında akciğer fonksyonlarında azalmaların olduğu gözlenmiştir. Bu azalma etkileri; solunumda düşme, soluk borusu hiperaktivitesi, solukborusu iltihabı, atletik performansda düşme, öksürük ve semptomlarında artış, epitel permeabilitede artış şeklinde olmaktadır [51].

Fotokimyasal smoğun yüksek olduğu yaz günlerinde New Jersey merkezindeki acil servislere astım ve nefes darlığı şikayetleriyle gelen hastalar ile 5 yıl boyunca yapılan O_3 ölçümleri arasında bir ilişki bulunmuştur. Buna göre acil servise astımla ilgili gelen hasta sayısında ozon seviyesinin > 0.06 ppm olduğu günlerde %26'lık bir artış olduğu rapor edilmiştir [52]. Ozonun astımı şiddetlendirdiği bulgusu pek çok benzer arazi ve laboratuvar çalışmalarında da ortaya konulmuştur [53,54].

Ozon insan sağlığı üzerinde akciğer fonksiyonlarının azalması, astım, üst solunum, alt solunum yolu rahatsızlıkları gibi çeşitli sağlık sorunlarına sebep olmanın yanında; vücudu zararlı mikroorganizmalardan ve timör hücrelerinden koruyan bağışıklık sistemine de zarar vermektedir [55].

2.5.2. Bitkilere etkisi

Oksidant grubu içerisinde bitkilere zarar veren en önemli bileşikler O_3 ve peroksiasetil nitrattır (PAN). Her ikisi de stoma boyunca bitki liflerine girerek bitki hücre metabolizmasına zarar vermektedir. O_3 zararlı bitki yaprakları üzerinde noktalanma veya lekelenme şeklinde görülür. Bu etkiler hassas türlerde 0.03 ppm ($59 \mu\text{g}/\text{m}^3$) seviyesindeki ozona 8 saatlik maruziyetten sonra ortaya çıkar. PAN maruziyetinden kaynaklanan zarar belirtileri; yaprakların alt yüzeylerinde kararma, ince parlak bir tabakayla kaplanma ve parlama şeklinde görülür. Bu etkiler de 5 saatlik 0.01 ppm ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) PAN konsantrasyonlarında hassas türlerde ortaya çıkar.

0.05-0.15 ppm ($94-282 \mu\text{g}/\text{m}^3$) seviyesinde kronik oksidant maruziyetlerinde soya, mısır ve turp türlerinde ürün veriminde düşüş meydana gelmekte, karanfil çiçeği, sardunya çiçeği ve benekli fasulyede büyüme ve çiçeklenme etkilerine sebep olmaktadır.

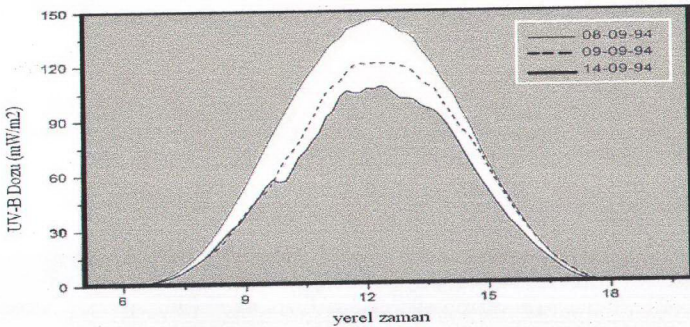
Pancar, soğan, marul ve şalgam sebzelerine 0.01 ppm den büyük O_3 seviyesinde ve 7 saatlik temas süresinde etki-zarar fonksiyonunun lineer olduğu, bu zararlarının her yıl milyonlarca dolara mal olduğu rapor edilmektedir [56].

3.ATMOSFERİK FOTOKİMYA VE KİMYASAL KİNETİKLER

Atmosferik kimyasal reaksiyonlar, solar enerjinin atmosferik türler tarafından kullanılmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Böylelikle atmosferdeki radiatif akış, fotokimyasal reaksiyonları başlatabilme kabiliyeti, türlerin bu ışmayı absorplama mekanizması gibi pek çok parametre, atmosfer kimyasında önemli bir rol oynamaktadır.

Aşağı atmosfer ve dünya yüzeyine ulaşan ultraviyole solar radyasyon, stratosferik O₃ deki azalmaya paralel olarak artmıştır. UV radyasyon pek çok biyolojik ve kimyasal prosesleri etkilediğinden ve onun artması biyosfer, troposferik hava kalitesi ve materyaller üzerinde potansiyel tehlike olduğundan UV radyasyona ilgi son yıllarda artmıştır [57,58].

Solar radyasyon, atmosfer boyunca geçerken atmosferik bileşenler tarafından saçılma ve absorplanma nedeniyle azalır. Bu azalmanın miktarı solar ışımının doğasına, gaz ve partiküllerin konsantrasyonlarına ve solar ışımının geçtiği yol uzunluğuna bağlıdır. Yol uzunluğu, zaman, boylam ve günün zamanına bağlı olarak değişen güneş açısının bir fonksiyonudur. Yaz aylarında toplam ultraviyole radyasyonun günlük değişiminin genel olarak Şekil 3.1'deki gibi değiştiği görülmektedir [59].



Şekil 3.1. Toplam UV-B Radyasyonunun Günlük Değişimi [59].

3.1. Atmosfer Fotokimyası

Termal kimyasal reaksiyonların atomik veya moleküler çarpışmalar yoluyla olduğu düşünülür. Atomlar veya moleküller çok hızlı hareket ederler ve bunun sonucunda oldukça fazla kinetik enerjiye sahiptirler. Daha yüksek sıcaklıklar daha büyük kinetik enerji demektir. Bu atom veya moleküller çarpıştıklarında kimyasal reaksiyonlar oluşur. Bunun yanında atom veya moleküller, ışık absorplama yoluyla da enerjilenerek bir uyarılmış duruma gelebilirler. Eğer bu uyarılmış atom veya moleküller yeterli enerjiye sahip olursa reaksiyona girebilirler.

Fotokimyasal reaksiyonlar termal reaksiyonlardan farklıdır. Fotokimyasal reaksiyonlarda monokromatik ışık kullanılarak atom veya moleküller uyarılabilirler. Doğal çevreden bir kısmını görünür ve ultraviyole (UV) ışığın oluşturduğu güneş ışığı, atmosferdeki kimyasalları dönüştüren radyasyonun temel kaynağıdır. Bir molekül ışığı absorpladığında, temel durum enerjisinden uyarılmış durum enerjisine geçer.

Atmosferik kimya ile ilgili elektromanyetik spektrumdaki dalga boyları ve enerjilerin tipik değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir [3]. Atmosfer fotokimyasında 290-800 nm dalga boyu aralığı, 414-150 kJ/mol enerji aralığına karşı gelmektedir ve bu aralık fotokimyasal reaksiyonlar için önemlidir. Bu enerji pek çok kimyasal bağı kırmaya yeterlidir. Fotolitik reaksiyonlar için kullanılabilen yer seviyesine ulaşan güneş ışığı dalga boyu, ozonun 290nm ve daha düşük dalga boyundaki radyasyonu absorpladığından, 290 nm dir. 800 nm dalga boyundan büyük ışık için 150kJ / mol'lük enerji, temel durum molekül kovalent bağı kırarak yeterli enerji olmadığından daha büyük dalga boyları fotokimyasal reaksiyonlar için önemsizdir.

Foton enerjisi moleküllerin bağ enerjisi ile mukayese edilebilir. Görünür bölge sonunda kırmızı ışık civarındaki dalga boylarının foton enerjisi hemen, hemen kimyasal türlerin bağ enerjisine karşılık gelir. Örneğin; ozon moleküllerinde O-O₂ bağ enerjisi yaklaşık 105 kJ / mol ; NO₂ de O-NO bağ

enerjisi 300 kJ /mol'dür ki, bu da 400 nm civarındaki dalga boyuna karşılık gelir. Kimyasal reaksiyonları hızlandıran en düşük foton enerjisi elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde olur. Küçük moleküller genellikle daha kısa dalga boylarında daha büyük moleküllerden kuvvetli elektronik absorpsiyon gösterirler . Örneğin O₂ $\lambda < 200$ nm de H₂O $\lambda < 180$ nm ve CO₂ $\lambda < 165$ nm dalga boylarındaki foton enerjisini kuvvetli absorblarken; N₂ ve H₂ 100 nm dalga boyundan daha küçük ışığı absorplar.

Tablo 3.1. Değişik Işık Dalga Boylarında Enerji Aralıkları [3].

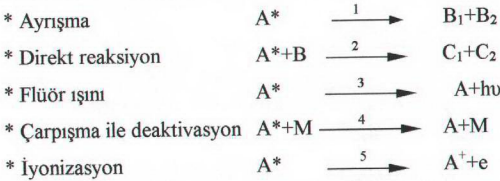
İsim	Dalga boyu aralığı	Tipik enerji aralığı kJ/mol
Görünür kırmızı	700	170
Turuncu	620	190
Sarı	580	210
Yeşil	530	230
Mavi	470	250
Mor	420	280
Yakın ultraviyole	400-200	300-600
Vakum ultraviyole	200-50	600-2400

Bir fotokimyasal reaksiyonun birinci adımı şöyle yazılabilir [3];



A* bir A molekülünün elektronik olarak uyarılmış durumudur. Uyarılmış

A* molekülü sonradan şu proseslere katılabilir.



Bu prosesler troposferde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonları kontrol ederler.

Tablo 3.2 atmosfer kimyasında önemli fotoliz reaksiyonlarının özeti vermektedir.

Tablo 3.2. Atmosfer Kimyasında Önemli Bazı Fotokimyasal Reaksiyonlar [3,60,61]

Reaksiyon	Açıklamalar
$O_2 + hv \longrightarrow O+O(D^1) >50 \text{ km}$	Moleküler oksijenin fotolitik ayrışması 200-220 nm dalgaboyu aralığında solar radyasyon absorpsiyonuyla olur.
$O_3 + hv \xrightarrow{1} O_2 + O$ $\xrightarrow{2} O_2+O(^1D)$	O_3 fotolizinden oluşan $O(^1D)$ için kuantum verimi λ ve T nin 305-320 nm dalgaboyu aralığında bir fonksiyonudur. $O(^1D)$ nun üst sınırı 305 nm de 0.95 olarak alınır. 310 nm den daha büyük dalga boylarında O_3 solar fotolizinin troposferik $O(^1D)$ oluşumuna önemli bir katkısı vardır. $J_1=10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 40 km de $J_2=10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 10 km de
$H_2O_2 + hv \longrightarrow OH+OH$	H_2O_2 kesit alanı boyunca absorpsiyonu 190-350 nm dalga boyu arasında değişir
$NO_2 + hv \longrightarrow NO+O$	Oksijen atomu üreten NO_2 nin fotolitik ayrışması troposferde yalnızca yerinde ozonun kimyasal kaynağını teşkil eder. Bu yüzden bu reaksiyon çok önemlidir. 202-422 nm dalga boyları arasında kesit alanı absorpsiyonu değişir. $J_{NO_2} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ sn}^{-1}$ yüzeyde $=10^{-2} \text{ sn}^{-1}$ 30 km de.
$NO_3 + hv \xrightarrow{1} NO+O_2$ $\xrightarrow{2} NO_2+O$	600-670 nm dalga boyunda $J_1 = 0.016 \text{ s}^{-1}$ $J_2 = 0.19 \text{ sn}^{-1}$
$N_2O + hv \longrightarrow N_2 + O(^1D)$	173-240 nm dalgaboylarında kesit boyunca absorpsiyonu [60] tarafından verilmiştir.
$N_2O_5 + hv \longrightarrow NO_2 + NO_3$	200-400 nm dalgaboyu aralığındaki kesit absorpsiyonu ve 249-289 nm aralığındaki kuantum verimi [60] tarafından verilmiştir.
$HONO + hv \longrightarrow OH+NO$	HONO nun fotolitik ayrışması atmosferde OH radikallerinin bir kaynağıdır
$HNO_3 + hv \xrightarrow{1} OH+NO_2$ $\xrightarrow{2} O+HONO$	$OH+NO_2$ kanalı için kuantum verimi 222 nm civarında yaklaşık 1; 193 nm de $O + HONO$ kanalı yaklaşık 0.8 lik bir kuantum verimine sahiptir.
$HCHO + hv \xrightarrow{1} H + HCO$ $\xrightarrow{2} H_2 + CO$	Formaldehit fotolizi troposferde önemli bir serbest radikal kaynağıdır. Kısa dalga boylarında 1. Yol, uzun dalga boylarında 2. yol daha dominanttır. 301-356 nm dalgaboyu aralığındaki kesit absorpsiyonu [61] tarafından verilmiştir.
$CH_3OOH + hv \longrightarrow \text{Ürünler}$	210-365 nm dalga boyundaki kesit boyunca absorpsiyonu [61] tarafından verilmiştir.
$Cl_2 + hv \longrightarrow Cl + Cl$	260-470 nm de kesit alanı boyunca [61] tarafından verilmiştir.
$ClOO + hv \longrightarrow ClO + O$	Kesit alanı boyunca absorpsiyonu 220-280 nm aralığında değişmektedir.
$OCIO + hv \longrightarrow O + ClO$	272-475 nm aralığında kesit alanı boyunca absorpsiyonu [61] tarafından verilmiştir.

$\text{HOCl} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	200-380 nm aralığında kesit alanı boyunca absorpsiyon [61] tarafından verilmiştir.
$\text{ClONO}_2 + h\nu \xrightarrow{1} \text{Cl} + \text{NO}_3$ $\xrightarrow{2} \text{ClO} + \text{NO}_2$	196-414 nm aralığında kesit alanı boyunca absorpsiyonu [61] tarafından verilmiştir. Kuantum verimi; $\Phi_1=0.6$ ($\lambda < 308$), $\Phi_1=1$ ($\lambda > 364$) ve $\Phi_1=1-\Phi_1$
$\text{CCl}_3\text{F} + h\nu \longrightarrow \text{Ürünler}$	170-260 nm aralığında kesit alanı boyunca absorpsiyonu [61] tarafından verilmiştir.
$\text{CCl}_2\text{F}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Ürünler}$	170-240 nm aralığında kesit alanı boyunca absorpsiyonu [61] tarafından verilmiştir.
$\text{OCS} + h\nu \longrightarrow \text{CO} + \text{S}$	186–296 fotolitik ayrışım için $\Phi = 0.72$
$\text{CH}_3\text{HO} + h\nu \xrightarrow{1} \text{CH}_4 + \text{CO}$ $\xrightarrow{2} \text{CH}_3 + \text{HCO}$	Asetaldehit için 200-366 nm aralığında kesit alanı boyunca absorpsiyonu [61] tarafından verilmiştir.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	CH_3CO oluşumu için kuantum verimi 280-330 nm de 0.33 tür.

290 nm den daha kısa dalga boyundaki solar radyasyon troposfere ulaşmadığından, bu dalga boyundan daha büyük radyasyonu absorplayan türler atmosfer kimyası için önemlidirler. Azotdioksit (NO_2) troposferde güneş ışığını absorplayan oldukça önemli bir diğer türdür. 300 ve 370 nm dalga boyu arasındaki radyasyonu absorplayan NO_2 moleküllerinin % 90'ından fazlası NO ve O ya ayrışır. Bu oran 370 nm 'in üzerinde hızla düşer ve yaklaşık 470 nm'nin hemen üstünde ayrışma meydana gelmez. O ve NO arasındaki bağ enerjisi yaklaşık 300 kJ/mol olduğundan bu enerjiye karşılık gelen dalga boyu 400 nm civarındadır. Daha büyük dalga boyları bu bağ enerjisini koparmaya yetecek enerjiyi içermezler.

Atmosferde fotokimyasal reaksiyonlar pek çok ürünün, özellikle radikallerin oluşumuna sebep oldukları için önemlidir. Bu ürünler, birincil kirleticileri ikincil kirleticilere dönüştüren pek çok reaksiyonu başlatır ve sürdürürler. SO_2 , NO , CO ve basit hidrokarbonlar aşağı atmosferde yaygın olarak bulunan dalga boylarındaki radyasyonun önemli bir absorplayıcısı değildir. Tablo 3.3 atmosferdeki temel kirleticileri bu kategoride sınıflandırmaktadır. SO_2 , NO_2 ve hidrokarbonların dönüşümü fotokimyasal reaksiyonlara bağlıdır [62].

Tablo 3.3. Atmosferde Yaygın Solar Radyasyonu Absorplayan ve Absorplamayan Türler [62].

Absorban türler	Absorban olmayan türler
Oksijen	Azot
Ozon	Su
Azot dioksit	Karbon dioksit
Kükürt dioksit	Karbon monoksit
Nitrik asit ve alkil nitratlar	Azon monoksit
Nitroz asit, alkil nitritler ve nitro bileşikler	Sülfür trioksit ve sülfürik asit
Aldehitler	Hidrokarbonlar
Ketonlar	Alkoller
Peroksitler	Organik asitler
Asilnitritler, pernitritler ve nitratlar	
Partikül madde	

4. TROFOSFER KİMYASI

Troposfer kimyasında, gün ışığı etkisi altında, azot oksitlerin varlığında organik moleküllerin oksidasyonu önemli bir yer işgal eder. Atmosferik oksidasyon, serbest radikal reaksiyon zincirleri yoluyla ilerler. Organik moleküller için bu zincirler uzun ve kompleks olabilir. Atmosferik oksidasyon milyonda bir (ppm) veya milyarda bir (ppb) mertebesinde çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşir. Bu çok küçük konsantrasyonlar nedeniyle, reaksiyonların gerçekleşmesi için dışsal bir enerji kaynağı gereklidir. Bu enerji solar radyasyonla sağlanır. Troposferde dominant olan hidrokarbon metandır ve yer seviyesi troposfer kimyasında metan yakıt olarak davranır. Şehirsel ve kırsal troposferde pek çok antropojenik ve biyojenik hidrokarbonlar ile organik türler de mevcuttur. Troposferin temel bileşimi ve bileşenlerin tipik ömürleri Tablo 4.1'de verilmiştir [63]. Sabit ve hareketli kaynaklardan yanma reaksiyonlarının bir sonucu olarak troposferde (kentsel ve kırsal) NO_x seviyesi önemli miktarlara ulaşmaktadır. Bu NO_x , troposfer kimyasında anahtar rol oynar. Troposfer pek çok oksidasyonun gerçekleşebileceği bir ortamdır. Türler de daha okside olmuş bir duruma doğru geçme eğilimindedirler. Örneğin; hidrokarbonlar aldehitlere dönüşür, sonra asitlere ve sonunda CO_2 'ye okside edilirler. Kükürt içeren bileşikler oksidasyon zinciri boyunca ilerler; indirgenmiş H_2S ve CH_3SCH_3 gibi kükürt bileşiklerinden başlayarak SO_2 'ye daha sonra da H_2SO_4 'e okside olurlar. Benzer olarak NO , NO_2 'ye okside olur, daha sonra da HNO_3 oksidasyonu ile sonlanır.

Troposfer kimyasında birincil ürünün ozon olduğu kabul edilebilir. Troposferde ozon ancak atomik oksijen (O) ile moleküller oksijen (O_2) arasındaki reaksiyon sonunda oluşur. 290 nm 'nin altındaki dalga boylu radyasyon troposfere ulaşmadığından atomik oksijenin kaynağı O_2 olamaz. Çünkü O_2 290 nm 'den daha kısa dalga boylarını absorplayarak atomik oksijen üretir. Troposferde atomik

oksijenin kaynağı azot dioksittir (NO₂). Troposferde azot oksitler ppm veya daha az konsantrasyonlarda bulunsalar bile troposfer kimyasında anahtar rol oynarlar.

Tablo 4.1. Troposferin Ana Bileşimi ve Eser Gazların Tipik Ömürleri [63]

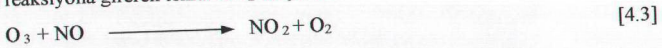
Türler	Formül	Hacimsel karışım oranı	Ömür
Azot	N ₂	0,781	1.5.10 ⁷ yıl
Oksijen	O ₂	0,209	4000 yıl
Su buharı	H ₂ O (Yüzey)	0.01	Gün
	H ₂ O (Tropopaus)	10ppmv	Hafta
Argon	Ar	9.3.10 ⁻³	Birikim
Karbon dioksit	CO ₂	360 ppmv	50-200 yıl
Metan	CH ₄	1.73 ppmv	9 yıl
Nitroz oksit	N ₂ O	313 ppbv	130 yıl
Ozon	O ₃ (yüzey)	5-50 ppbv	Hafta
	O ₃ (tropopaus)	100 ppbv	Ay
Karbon monoksit	CO (Yüzey)	50-200 ppbv	2 ay
	CO (tropopaus)	50-100 ppbv	0.05 yıl
Azot oksitler NO _x =NO+NO ₂	NO _x (Yüzey)	0.01-1 ppbv	Gün
	NO _x (Tropopaus)	0.05-0.5 ppbv	Hafta
Kükürt dioksit	SO ₂	0.01-1 ppbv	Gün

4.1 NO, NO₂ ve O₃'ün Temel Fotokimyasal Döngüsü

Troposferin pek çok bölgesinde gün ışığının varlığında NO₂'nin fotolizinin bir sonucu olarak aşağıdaki reaksiyonlarla ozon oluşumu meydana gelir [64-66].



Burada M, N₂ veya O₂ veya aşırı enerji absorplayan üçüncü bir molekülü temsil eder. Aşırı enerjinin absorplanmasıyla oluşan O₃ molekülü stabilize olur. Atmosferde ozonun reaksiyon [4.2]'den başka önemli bir kaynağı yoktur. Oluşan O₃, NO ile reaksiyona girerek tekrar NO₂ oluşturur.



Bu üç reaksiyondan hareketle sistem, kararlı hal yaklaşımında irdelenirse; NO ve NO₂'nin başlangıç konsantrasyonlarının [NO]₀ ve [NO₂]₀ olduğu, sabit hacim, sıcaklık ve ışınlanmada bulunduğu kabul edilirse, O₃'ün bu kararlı hal denklemi;

$$[\text{O}_3]_{s,s} = J_{4.1}[\text{NO}_2] / k_{4.3}[\text{NO}] \quad [4.4]$$

şeklinde yazılabilir. Burada; J_{4.1} ve k_{4.3} sırasıyla denklem [4.1], [4.3]'ün hız sabitleridir ve s.s (steady state) kararlı hali belirten ifadedir.

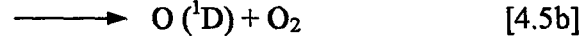
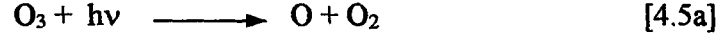
Bu ifade *fotokararlı hal ilişkisi (photostationary state relation)* adıyla anılır [3].

NO₂'nin olmadığı bir durumda, troposferde, atomik oksijen ve dolayısıyla ozon üretimi olmayacaktır. Böylece maksimum kararlı koşul ozon konsantrasyonu NO₂'nin başlangıç konsantrasyonuyla kontrol edilecektir. Ancak kentsel ve bölgesel atmosferde bulunan O₃ karışım oranlarının bu basit hesaplamalarda bulunduğundan daha büyük olduğu ölçülmektedir. Bu, troposfere bırakılan NO_x seviyesinin çok fazla olduğu ve NO_x ile atomik oksijen oluşumuyla sonuçlanan başka reaksiyonların bulunduğu anlamına gelir.

4.2. CO ve NO_x 'in Atmosfer Kimyası

Atmosferik ozon seviyesinin NO, NO₂ ve O₃ döngüsünden hesaplanan değerden daha yüksek oluşunu açıklamak için ozon üretimine katkıda bulunan diğer reaksiyonların bulunduğu belirtilmesi gerekmektedir. Troposfer bileşiminde karbon içeren türler de bulunduğu bilinmektedir. En basit atmosferik karbon içeren tür karbon monoksittir, (CO) ancak CO, NO_x-hava sisteminde bulunan diğer türlerle hızlı bir şekilde reaksiyona girmez. CO hidroksillerle reaksiyon sonucu oksitlenir ve sonraki reaksiyonlar ozon oluşumuna katkıda bulunur [67].

320 nm dalga boyundan daha kısa solar radyasyonla ozon fotolizi yer seviyesi (O) ve uyarılmış tek (O(₁D)) oksijen atomları üretir. Bu üretim hem stratosfer ve hem de troposfer için önemlidir.



Yer seviyesi O atomu, O_2 ile hızlıca reaksiyona girerek reaksiyon [4.2] yoluyla O_3 'ü tekrar oluşturur. Reaksiyon [4.5a] reaksiyon [4.2] tarafından takip edildiği için net bir kimyasal etkisi yoktur. Fakat O (^1D) üretildiğinde, O (^1D) \longrightarrow O' ya geçişi mümkün olmadığından başka bir atmosferik türle reaksiyona girmek zorundadır. O (^1D) genellikle N_2 veya O_2 gibi aşırı enerjiyi absorplayan ve O (^1D)'yi temel duruma söndüren üçüncü bir türle etkileşime girmektedir.

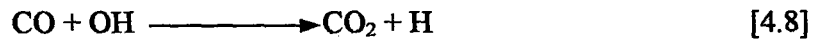


O atomu sonra hemen O_3 'ü tekrar üretmek için O_2 ile reaksiyona girer. Reaksiyon [4.5b], [4.6] ve [4.2]'yi içeren bu yol başka bir önemsiz döngüdür. Ancak O (^1D) ara sıra H_2O ile etkileşerek iki hidroksil radikal üretir.

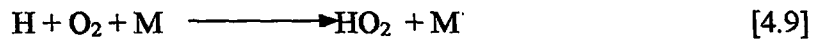


Aşağı troposferde H_2O , 10^4 ppm (%1)'lik bir karışım oranına kadar bulunmaktadır ve reaksiyon [4.7], sönüm reaksiyonu olan reaksiyon [4.6]'ya göre yaklaşık 10 kat daha büyük bir hız sabitine sahiptir. Dolayısıyla üretilen O (^1D) atomunun %10'u OH oluşturmak üzere H_2O ile reaksiyona girer. Reaksiyon [4.7]'de 2 OH molekülü oluştuğundan fotolizlenen O_3 molekülü başına 0,2 molekül OH üretilir.

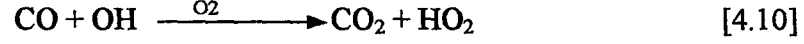
Karbon monoksit, reaksiyon [4.7]'de oluşan hidroksil radikal ile reaksiyona girer,



ve H atomu oluşur. Oluşan H atomu hızlıca O_2 ile birleşerek hidroperoksi radikal, HO_2 , oluşturur;

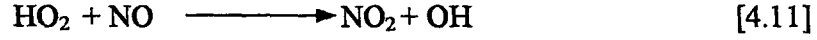


Kısaca;

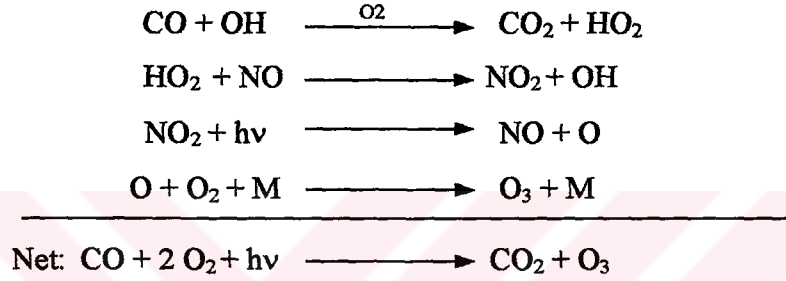


yazılabilir.

Eğer ortamda NO var ise, HO₂ ile NO arasında en önemli atmosferik reaksiyon olur.



Karbon monoksitin atmosferik oksidasyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir,

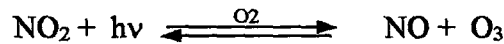


Bu döngüde CO'nun CO₂'ye oksidasyonunda katalitik bir rol oynayan OH ve HO₂ tükenmez. Bu reaksiyon seti herhangi bir molekülün bir sonlanma reaksiyonunda giderilmediği müddetçe tekrarlanabilir.

Sonlanma reaksiyonu OH ve NO₂ nitrik asit oluşturmak üzere reaksiyona girdiğinde meydana gelebilir.



CO/NO_x reaksiyonlarının niteliksel özellikleri şöyle tanımlanabilir, NO₂'nin fotolizi NO ve O üretir. O atomu O₃ oluşturmak üzere hızlı bir şekilde oksijen molekülüyle reaksiyona girer. Sonra ozon NO₂ oluşturmak üzere NO ile reaksiyona girer. Bu üç reaksiyon döngüsü kısaca şöyle gösterilebilir,



Bu döngünün karakteristik zamanı bir kararlı durum kurulması için yeterli olacak kadar kısadır. Reaksiyon [4.1]'den [4.3]'e kadar olan temel üç inorganik reaksiyonlar gözlenen NO-NO₂ dönüşümü ve sonunda O₃ oluşumunu tek başına açıklamaya yetecek düzeyde değildir. Reaksiyon [4.9]-[4.10] O₃'ün tükenmediği

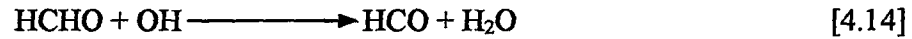
ve NO-NO₂ çevriminin gerçekleştiği alternatif bir yoldur. Ancak bu reaksiyonlar da [NO₂]/[NO] oranından hesap edilen ozonun gerçek gözlem değerlerinden yaklaşık on kat veya daha küçük olduğunu açıklamaya yetmez. CO konsantrasyonları gözlenen bu ozonu üretmeye yetecek düzeyde de değildir. Böylece azot oksitler içeren atmosferde gözlenen ozonun davranışının açıklanması için ilave reaksiyonların varlığı gerekmektedir

Bu CO/NO_x sistemi mekanizmasının temel reaksiyonları daha kompleks organik molekül içeren mekanizmaların anahtar özelliğini gösterir. Özellikle OH radikali türlerin oksitleyicisi ve NO'yu NO₂'ye dönüştürücüsü olarak tüm atmosferik organik-NO_x mekanizması için hayati önem taşır, mekanizmaların merkezini teşkil eder.

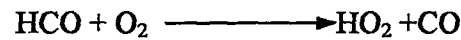
4.3. Formaldehit (HCHO) ve NO_x'in Atmosferik Kimyası

Formaldehit hem çeşitli kaynaklardan yayılır, hem de hidrokarbonların bir oksidasyon ürünüdür. Troposfer kimyasının önemli bir bileşenidir.

Formaldehit atmosferde fotoliz ve OH ile reaksiyon olmak üzere iki temel reaksiyon verir [68];



Tıpkı H atomunun O₂ ile hızlıca reaksiyona girip HO₂ oluşturduğu gibi, formil (HCO) radikali de O₂ ile hızlıca reaksiyona girerek hidroperoksi radikal ile CO oluşturur.



Bu reaksiyon çok hızlı gerçekleşir.

Solar radyasyonun kuvvetli olduğu durumlarda fotolizin %45'lik kısmı reaksiyon [4.13a] ile, %55'i reaksiyon [4.13b] ile ilerler [3].

Reaksiyon [4.13a] ile fotolizlenen her bir HCHO molekülü iki molekül NO'yu NO₂'ye dönüştürür ve aynı zamanda iki OH radikali oluşturur (reaksiyon [4.10]). Diğer taraftan da HCHO-OH reaksiyonu NO – NO₂ dönüşümüne ve tek bir OH oluşumuna sebep olur.

Sistemin reaktivitesi HCHO'nun miktarıyla kontrol edilir. HCHO fotolizinin bir yolunda iki HO₂ radikali oluşur iken diğerinde HO₂ oluşmaz. Bu iki yol birbiriyle yarışır durumda olduklarında her bir HCHO molekülü için yaklaşık bir HO₂ molekülü oluşur. (HCHO – OH reaksiyonunda tam bir HO₂ oluşur).

Böylece NO'nun NO₂'ye dönüşümü ve O₃ oluşumu, HO₂ üretimi boyunca HCHO tarafından kontrol edilir. Bu sistemde teorik olarak üretilebilecek maksimum O₃ miktarı,

$$[O_3] = \{HCHO\}_0 + [NO_2]_0$$

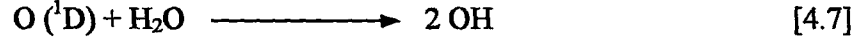
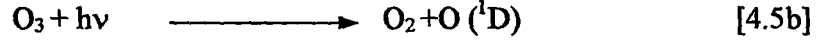
olarak yazılabilir. Tüm NO_x'ler HNO₃'e dönüştürüldüğünde reaksiyonlar sona erer.

4.4. Yerseviyesi Troposfer Kimyası

Troposfer kimyasının anlaşılmasında karbon monoksit kimyası en basit olanıdır. CO hidroksil radikallerinin bir kısmıyla reaksiyona girerek, hidroperoksi radikal oluşturur ve NO – NO₂ dönüşümüne sebep olur. Formaldehit kimyası ise, karbon monoksitten biraz daha komplekstir. En basit alkan olan metan kimyasının tartışılması troposfer kimyasının anlaşılmasına yardımcı olabilecektir. Çünkü metan yer seviyesi troposfer kimyasının temel hidrokarbon türüdür.

4.4.1. Ozon Fotolizi

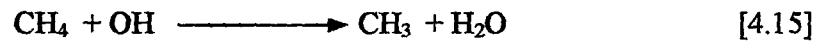
Atmosfer, özellikle O₂ varlığından dolayı doğal bir oksidasyon ortamıdır, fakat moleküler oksijen kısmen inerttir ve onun oksidasyon kapasitesi ozon oluşumu boyunca ortaya çıkarılır. Ozonun 319 nm'den düşük dalga boylarında uyarılmış oksijen atomu (O (¹D)) veren fotolizi, yer seviyesi troposfer kimyasının başlangıcı olarak kabul edilebilir. Oluşan O(¹D) atomu H₂O ile OH radikalleri oluşturmak üzere reaksiyona girer [63].



Atmosferik ozonun yalnızca %10'u troposferde bulunmasına karşın OH oluşumu ozonun atmosferik oksidasyonunu etkili bir şekilde kontrol eder. O atomu; direk olarak O₃'ün fotolizinden veya O (¹D) atomunun deaktivasyonu neticesinde oluşur (reaksiyon [4.6]). Oda sıcaklığında ve %50 bağıl nemde fotolizlenen ozondan oluşan her O (¹D) atomu başına 0.2 OH radikali oluşmaktadır. Troposferde su buharı karışım oranının yükseklikle azalması ve ozon karışım oranının da genellikle artması nedeniyle OH radikali konsantrasyonları yükseklikten bağımsız olarak üretilirler. Üretilen OH radikalleri troposferde CO ile ve geri kalan OH radikalinin çoğu da metan ile reaksiyona girer. CO ve hidrokarbonların OH ile bozumu, NO_x varlığında ozonun oluştuğu ve OH'nın tekrar yenilendiği zincirleme radikal reaksiyonlarını başlatır.

4.4.2. Metan Oksidasyonu

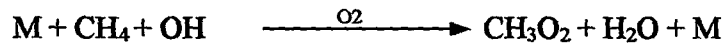
Ozon fotoliziyle başlayıp OH oluşumuyla devam eden radikal reaksiyonlarında OH radikalleri önemli rol oynar. Oluşan hidroksil radikalleri CH₄ ile reaksiyona girer [63].



H atomunda olduğu gibi oluşan metil radikal de (CH₃) ani olarak O₂ ile reaksiyona girer ve metil peroksiradikal (CH₃O₂) oluşturur.

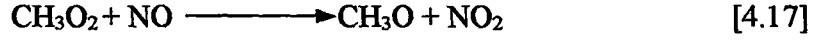


CH₄ -OH reaksiyonu metil radikal ile O₂ reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi nedeniyle kısaca şöyle yazılabilir.

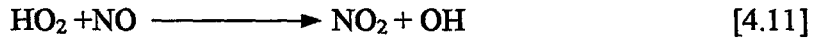


Troposferik şartlar altında, metil peroksi radikaller NO, NO₂ ve HO₂ radikalleri ile ve diğer organik peroksi (RO₂) radikaller ile reaksiyona girebilirler. NO

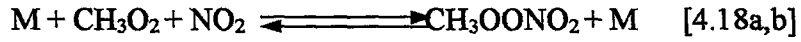
ve HO₂ radikali ile reaksiyonu en önemli olanlarıdır. Metil peroksi (CH₃O₂) radikalin NO ile reaksiyonu metoksi (CH₃O) radikalin oluşumuna neden olur,



HO₂'nin NO ile reaksiyonu OH radikalini tekrar oluşturur,



Metil peroksi (CH₃O₂) radikal NO₂ ile de reaksiyona girebilir;

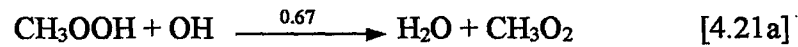


Oluşan metil peroksinitrat (CH₃OONO₂) sonunda oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında yaklaşık 1 saniyelik termal ayrışma süresine bağlı olarak kendisini oluşturan reaktanlarına tekrar ayrışır. Bu ayrışma zamanı, yani atmosferik kalış süresi yukarı troposferdeki basınç ve sıcaklık koşullarında yaklaşık 2 güne kadar artabilir. Metil peroksi nitrat radikal, CH₃OONO₂, yukarı troposferde CH₃O₂ radikali ve NO₂'nin bir rezervuarı gibi davranır.

CH₃O₂ ile HO₂ reaksiyonu metil hidroperoksit oluşumuna neden olur.



Oluşan metil hidroperoksit (CH₃OOH) radikali de hem fotoliz olabilir hem de OH radikali ile reaksiyona girebilir,



OH radikali ile reaksiyona giren ve fotolizlenen metil hidroperoksitin troposferde kalış süresinin yaklaşık 2 gün olduğu hesap edilmektedir. Sonra metil

hidroksiradikal kuru ve yaş depolanmayla troposferik kayıp proseslerine maruz kalır [3].

Tropesferik şartlar altında metoksi (CH_3O) radikal için en önemli reaksiyon, O_2 ile formaldehid (HCHO) ve HO_2 radikali oluşturduğu reaksiyondur,

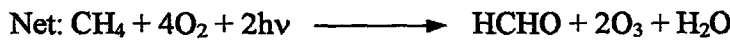
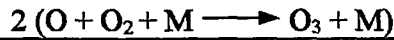
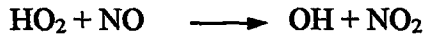
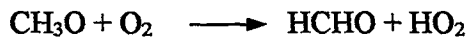
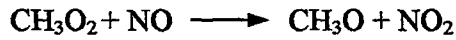
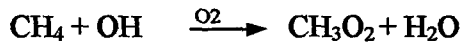


Formaldehit daha ileri reaksiyonları başlatan (reaksiyon, [4.13a], [4.13b], [4.14]) ilk jenarasyon ürünüdür. Formaldehit, CH_4 oksidasyonunun birkaç saniyeden daha fazla atmosferik kalış süresine sahip ilk temel ürünüdür. Fotolizle sonuçlanan HCHO 'nun atmosferik kalış süresi yaklaşık 4 saat ve OH radikal reaksiyonu ile sonuçlanan HCHO 'nun ise 1.5 gündür [3].

CH_4 oksidasyonunda temel sonlanma adımı nitrik asit ve hidrojen peroksit oluşumu içerir,



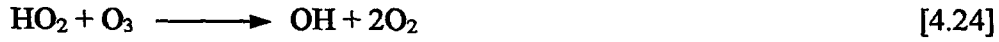
HCHO ve CO ara stabil birimleri boyunca CO_2 sonlanma ürünü oluşturan tüm radikaller metan oksidasyon zincirini oluşturur. NO_x seviyesi yeterli düzeyde yüksek olduğunda, peroksi radikaller (HO_2 , CH_3O_2) ile NO reaksiyonu tüm peroksi radikal reaksiyonları üzerinde dominanttır. Metan oksidasyonu şöyle yazılır [3],



olarak ifade edilebilir.

Herbir CH₄ molekülü başına 2 ozon molekülü oluşur. Formaldehitin daha ileri oksidasyonu da O₃ oluşumuna neden olur.

CH₄ oksidasyon zincirinde, HO₂ ve CH₃O₂ peroksi radikalleri NO'dan başka bir madde ile reaksiyona girerlerse O₃ üretimi durur. Örneğin, NO₂ veya O₃'ün kendisiyle veya NO_x-OH reaksiyonuyla HNO₃ e dönüştürülüp giderilirse, O₃ üretimi durur. HO₂ nin reaksiyon [4.23] yanında diğer önemli reaksiyonu,



şeklinde gelişir.

4.4.3. Hidrojen Peroksit

Hidrojen Peroksit (H₂O₂) bulutlarda, sis veya yağmurda dominant bir oksidanttır. H₂O₂ konsantrasyonunun fotokimyasal aktivitesini, büyük oranda günlük, mevsimsel ve enlemsel değişimler belirler. H₂O₂ seviyesinin kuzey enlemlerde yaz aylarında ve öğleden sonra daha yüksek olduğu bulunmuştur [3]. H₂O₂'nin temel gaz-faz bozunma şekli, OH ile reaksiyonu ve fotolizidir.

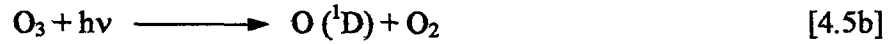


H₂O₂ konsantrasyonları tipik olarak yüzeyde düşük, sınır tabakası üstünde maksimum seviyeye yükselir, sonra yükseklikle yavaş yavaş düşer. H₂O₂ seviyesi atmosferin yüksek ya da düşük NO_x rejimde olup olmadığına, radikal üretiminin NO_x emisyon oranından daha büyük veya daha küçük oluşuna bağlı olarak değişir. Düşük NO_x rejiminde, NO_x ile reaksiyona girebilecek radikaller daha fazla oluşur ve aşırı radikaller peroksitlerin kaynağı olan radikal - radikal reaksiyonlarıyla giderilir (Reaksiyon [4.23]). Bu rejimde peroksit yaklaşık olarak radikal kaynağının gücü ile NO_x emisyon oranı arasındaki farkla orantılı olarak oluşur.

4.5. Hidroksil Radikaller

Hidroksil radikaller, troposferde temel olarak aşağıda ifade edilen prosesler yoluyla üretilirler [3];

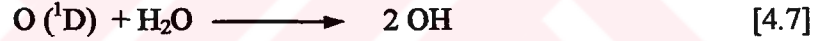
O₃ fotolizi; 319 nm'den daha düşük dalga boylarında O₃'ün bir kısmı uyarılmış oksijen atomu oluşturur,



Uyarılmış O(¹D) atomunun çoğu üçüncü bir madde ile (N₂ veya O₂) temel duruma döndürülür,



O(¹D) in küçük bir kısmı ise reaksiyon [4.7] yoluyla su buharıyla reaksiyona girer ve OH radikalleri oluşur. % 50 relatif nemlilikte, 298 K'da oluşan her O(¹D) atomu için 0.2 OH radikali oluşur.



Nitroz Asit Fotolizi: OH radikallerinin fotolitik kaynağıdır. Şehir atmosferinde gece saatlerinde bulunan nitroz asit (HONO), gündüz saatlerinde dalga boyu ≤ 400 nm'de OH radikalleri vermek üzere fotolizlenir [69],



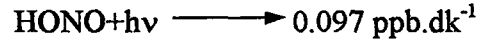
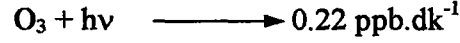
HONO'nun başlıca giderim prosesi fotoayırışma olduğundan, nitroz asit şehir atmosferinde geceleyin maksimum konsantrasyona ulaşır. Geceleyin tipik karışım oranları 1 ppm ile 10 ppm arasındadır.

HO₂ radikalleri ile NO reaksiyonu; havada HO₂ radikal konsantrasyonları mevsimsel, günlük ve enlemsel olarak değişmekle birlikte, HO₂'nin günlük maksimum değerinin açık hava şartlarında 1-2. 10⁸ molekül cm⁻³ civarında olduğu belirtilmektedir [70].

HO₂ ile NO reaksiyonu OH üretimi ile sonuçlanmaktadır.



OH oluşma hızları yukarıdaki yollar için yaklaşık olarak;

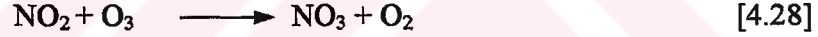


seviyelerindedir.

Hidroksil radikaller troposferde atmosferin temel bileşenleri olan N₂, O₂, CO₂ ve H₂O ile reaksiyona girmezler.

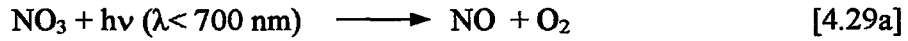
4.6. Nitrat Radikaller

Nitrat radikalleri güçlü bir oksitleyicidir ve pek çok atmosferik türlerle reaksiyona girer. NO₃ radikali;



[4.28] reaksiyonu yoluyla oluşur. NO₃ radikal oluşumu için NO₂ ve O₃'ün eş zamanlı ve aynı hava kütlelerinde bulunması gerektiğinden reaksiyon [4.28] troposferde NO₃'ün temel kaynağıdır.

Gündüz saatlerinde NO₃ radikali iki yolla fotoliz olur,

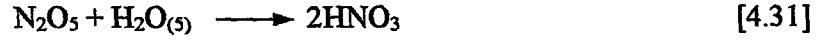


Gece ise NO ile reaksiyona girer



Tipik gündüz saatleri [NO₂] = 40 ppb, ve [NO] = 40 ppb, şartlarında maksimum NO₃ karışım oranı 0.6 ppt kadardır. Bununla beraber gece, NO konsantrasyonu O₃ reaksiyonu nedeniyle sifıra düştüğünde NO₃ karışım oranı 100 ppt'ye ulaşabilir. Tipik kırsal bölgelerde NO₃ ve N₂O₅ konsantrasyonları kabaca aynı

büyükölüktedir. N_2O_5 'in bulut damlacıklarında veya partikül içinde meydana gelen hidrolizi, NO_x 'leri nitrik asite dönüştüren başka bir alternatif yoldur;



Reaksiyon [4.36] pekçok durumda NO_x 'in reaksiyon [4.12] yoluyla OH tarafından nitrit aside fotokimyasal olarak dönüştürmeüne denk bir öneme sahiptir.

4.7. Troposferik Ozon Bütçesi ve NO_x Etkisi

Ozonun hem lokal, hem de tüm troposfer boyunca niteliksel olarak kaynak ve giderim mekanizmaları olduğu bilinmektedir. Troposferik ozon kaynakları, stratosferden taşınım ve yerel fotokimyasal üretimdir. Ozonun giderimi ise fotokimyasal bozulma, ıslak ve kuru giderim olarak genel ifadelerle açıklanabilmektedir.

4.7.1. Troposferik Ozon Giderimi

Ozonun troposferdeki temel giderimi bizzat güneş radyasyonu etkisiyle fotolizlenmesi suretiyle direkt olarak ve ozonun oluşumundan sorumlu O atomunun başka şekillerde harcanması yoluyla da dolaylı olarak meydana gelmektedir. Bu, [4.5, 4.6, 4.7] reaksiyonlarıyla gelişmektedir [71].

Bu giderim yolu, su buharı konsantrasyonuna bağlı olduğundan radyasyonun şiddetli ve nemliliğin yüksek olduğu düşük enlem ve boylamlarda oldukça etkilidir. Bu reaksiyonları içeren sistemden Yalancı kararlı koşul kabulüyle ozon giderim hızı;

$$d[O_3]/dt = -k_{4.7}[H_2O]j_{4.5b}[O_3]/k_{4.6}[M] + k_{4.7}[H_2O]$$

olarak ifade edilir [3,71]

Bu ifade ozon bozunumunun $O(^1D)$ nun H_2O ile reaksiyona girmesiyle gerçekleşeceği anlamına gelir. $O(^1D)$ H_2O ile reaksiyona girdiğinde sistemden giderileceği için $O(^1D)$ nun O ya söndürölüp ve hemen O_2 ile reaksiyona girerek O_3 oluşturması imkanı yoktur.

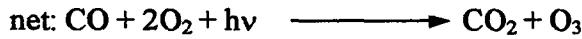
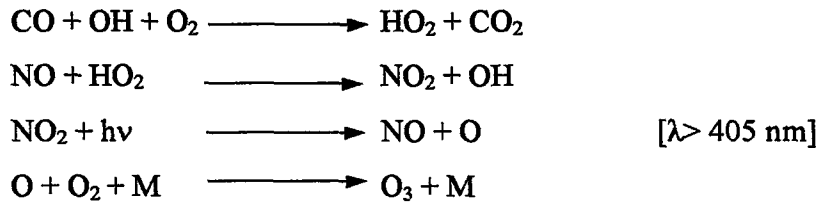
Yüzeyde fotolize uğrayan O₃ miktarı daha yukarılara kıyasla daha fazladır. O₃ kaybı yükseklikle düşüş gösterir. 5 km yükseklikte 100 O₃ molekülünden biri fotolize uğrarken, yüzeyde 7 O₃ molekülünden biri fotolize uğramaktadır. Böylece temelde ozon kaybı proseslerinin ozon fotolizi ve H₂O ile reaksiyonu sonucu olduğu görülebilir [72]. Ancak gerçekte [4.5b], [4.6] ve [4.7] reaksiyonlarıyla O₃'ün fotokimyasal bozunumunun kabaca troposferik ozon kaybının % 75'inden, reaksiyon [4.24] ise kalan % 25'inden sorumlu olduğu öngörülmektedir. Kuru ve yaş depolanma da, hem okyanus üzerine, hem de karalar üzerine O₃'ün depolanarak giderimini sağlayan daha önemli bir prosesdir [73,74].

4.7.2. Ozonun Troposferik Kaynağı

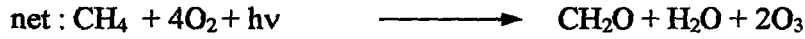
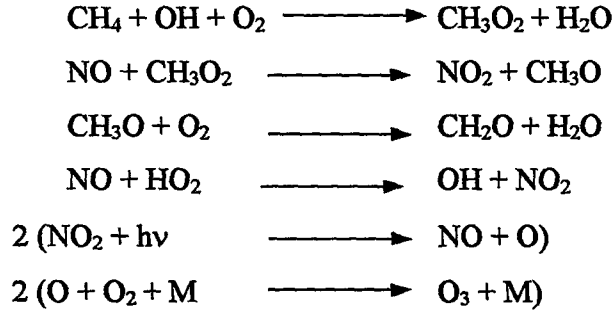
Ozon troposferde hidrokarbonlar ve CO oksidasyon zinciri boyunca fotokimyasal olarak üretilir. Bu mekanizma troposferde ozonun birinci temel kaynağıdır. Hem troposferde hem de en düşük stratosferde NO_x fotolizi bu oksidasyon zinciri boyunca kritik rol oynar [75].

Troposferde, ozon üretimine CO ve metan oksidasyonu katkıda bulunur. CO ve metan oksidasyonu sırasında HO₂ oluşur. Oluşan HO₂ ise NO ile reaksiyona girerek NO₂ oluşturur. NO₂'nin fotolizi sonucu O₃ oluşumu gerçekleşmektedir.

NO_x katalizörlüğünde CO'dan ozon üretimi [76],



bu zincirin daha ileri bir örneği metan oksidasyonudur,



Çok düşük NO_x karışım oranlarında, yukarı troposfer şartlarında reaksiyonlar [4.11], [4.17] ile O_3 bozulmasına sebep olan reaksiyon [4.24] arasında çok hassas bir denge vardır. Eğer NO/O_3 oranı 1/9000'in altında ise (yukarı troposfer şartları) $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ reaksiyonu reaksiyon [4.17] ve [4.11]'den daha hızlıdır ve bu durum ozon üretimi yerine ozon bozulmasına yol açar. O_3 üretimi veya tüketiminin etkilendiği NO_x geçiş seviyesi 30 ppt olarak kabul edilir. NO_x karışım oranı >30 ppt ise O_3 üretimi dominanttır. Bu NO_x seviyesinin altındaki atmosfer bölgelerinde muhtemelen O_3 üretimi dominant olmayacaktır.

Bu reaksiyonlar göz önünde bulundurulduğunda O_3 'ün üretim ve tüketim hızları,

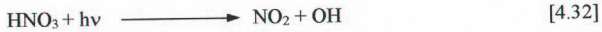
$$P_{\text{O}_3} = \{k_{4.11}[\text{HO}_2] + k_{4.17}[\text{CH}_3\text{O}_2]\} [\text{NO}]$$

$$L_{\text{O}_3} = k_{4.7} [\text{O}({}^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] + k_{4.24}[\text{HO}_2][\text{O}_3]$$

olarak ifade edilebilir.

Şekil 4.1. Hawaii üzerindeki troposferde 24 saatlik ortalama O_3 üretim ve tüketim hızlarını NO_x karışım oranına bağlı olarak göstermektedir. Burada O_3 kayıp hızının hemen hemen NO_x 'den bağımsız ve yaklaşık 5×10^5 molekül $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ olduğu görülmektedir. NO_x 'in yaklaşık 30 ppt olduğu yukarı troposferik şartlarda O_3 üretimi ve tüketimi hemen hemen dengededir [3]. Troposferdeki O_3 ömrü yüksekliğe, boylama ve mevsimlere bağlı olarak önemli ölçüde değişir.

Şehirsel ve diğer kaynaklardan bırakılan NO_x ler oldukça kısa ömürlüdürler. Tipik bir OH seviyesinde, [4.12] reaksiyonu yoluyla nitrik asit şeklinde bir anlamda depolanır. Bu şekilde NO_2 nin kalış süresi bir gün kadardır. NO ve NO_2 kısmen yağış içerisinde çözünemediğinden yukarı troposfere rüzgarlarla savrulur. Oluşan HNO_3 fotoliz yoluyla NO_x e tekrar dönüştürülür.

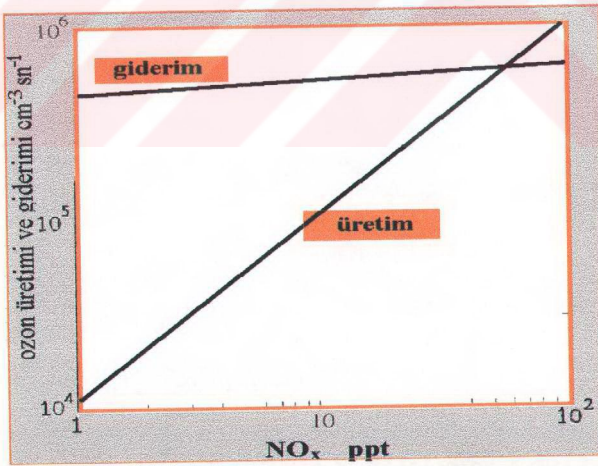


Böylece HNO_3 stratosferde olduğu gibi troposferde NO_x rezervuarı gibi davranır. Yukarı troposferde nitrik asit karışım oranı 0'dan 100 ppt'ye değişir.

Nitrik asit tek başına taşıyıcı değildir. Troposfer kimyasında önemli reaktif azot türleri;



türlerinin tümünü içerir. NO_x , HNO_3 ve PAN troposferik NO_x rezervuar türleridir [77].



Şekil 4.1. NO_x Karışım Oranının bir Fonksiyonu Olarak Troposfer için Hesaplanmış 24 Saatlik Ortalama O_3 Üretim ve Tüketim hızları [3].

4.7.3. Troposferin Ozon Bütçesi

Troposferik ozon bütçesi hidroksil ve hidroperoksil radikaller ile NO_x'in bulunduğu hava şartlarında yerinde üretim ve tüketim prosesleriyle büyük oranda kontrol edilir. Stratosferden taşınımın etkisi önemlidir ancak, ikinci dereceden bir ozon kaynağı olarak kabul edilir [78].

Global troposferik ozon bütçesinde temel bileşenler;

Üretim: Stratosferden taşınım, yerinde kimyasal üretim

Tüketim: Dünya yüzeyine kuru depolanma, yerinde kimyasal bozunum

Olarak ifade edilebilir.

Yazın fotokimyasal üretim ve kayıp 0-6 km arasında, yaklaşık eşittir. Bölgede O₃'ün tüm kaynakları, %62 yerinde NO (5 to 10 ppt) ile fotokimyasal üretimden, % 27'si stratosferik akıştan, % 9'u uzun mesafeli taşınımdan ve yalnızca % 2'de biyokütle yangınlarında üretimden ileri gelir. Burada uzun mesafeli taşınım ve yangınlar NO_x seviyesini arttırabileceği için O₃'ün fotokimyasal üretiminin de artacağı ifade edilir [3].

4.7.4. Bölgesel İklimin Troposferik Ozona Etkisi

Meteorolojik şartlar büyük oranda ozonun oluşumunu, giderilmesini, taşınmasını ve depolanmasını kontrol eder. Yüksek basınç, sıcaklık, yüksek kararlılık, düşük bağıl nem, bulutluluk olarak bilinen meteorolojik şartlar ozon üzerinde etkilidir. Yüksek ozon konsantrasyonları yavaş hava hareketleri ve yüksek basınç sistemleriyle ilişkilidir. Bu sistemlerde alçalan hava troposferde kirleticileri hapseden bir kapak gibi davranmasına sebep olan inversiyonu yaratır. Bir inversiyon boyunca aşağı troposferde sıcaklık yükseklikle artar ve aşağıdaki daha soğuk hava yukardaki daha sıcak havayla karışmaz. Yüksek basınç sistemleriyle ilişkili rüzgarların hafif olması nedeniyle de kirleticilerin dağılma şansı az olmaktadır. Yüksek basınç sistemlerinde genellikle görülen bulutluluk ve sıcak şartlar fotokimyasal ozon üretimi için uygun koşullardır. Yüksek ozon konsantrasyonları

genellikle yüksek sıcaklık, düşük veya orta rüzgarlar ve düşük bağıl nemde ölçülmüştür [79].

Troposfer boyunca aşağı ve yukarı troposferde mevsimsel farklılıklar göstermekle birlikte, 2 km'nin altındaki aşağı troposferde en çok bahar aylarında ozon konsantrasyonu yükselmektedir. Aşağı troposferde yüzeye yakın bölgelerde ozonunun mevsimsel değişimi büyük oranda yerel meteorolojik parametrelere ve antropojenik kirlilik seviyesine bağlı olarak değişmektedir [80].

Bulutlar kirleticilerin atmosferik sınır tabakasından düşük, orta ve yukarı troposfere taşınmasında önemli bir rol oynar. Bulutların düşey taşınımına etkileri, boyutlarına ve tiplerine bağlıdır. Bulutlar ayrıca güneş radyasyonunun yeryüzüne ulaşmadan soğurulmasından da sorumludurlar [81].

4.8. Nonmetan Organik Bileşiklerin Troposferik Kimyası

Antropojenik ve biyojenik prosesler sonucu atmosfere büyük miktarlarda kimyasal bileşikler salınır. Bu emisyonlar fotokimyasal smog, asit depolanması, kimyasalların uzun mesafeli taşınımı, stratosferik ozon tabakasındaki değişim ve global iklim değişimleri gibi olumsuz etkilerle sonuçlanan kompleks bir dizi fiziksel ve kimyasal dönüşümlere sebep olurlar.

Bu kimyasal türler atmosfere pek çok yoldan girebilirler [82-89];

- Otomobil eksozu önemli bir hidrokarbon kaynağıdır
- Gaz tanklarından atmosfere kaçırlar.
- Metal işleme gibi pek çok endüstriyel tesislerinde kullanılan organik solventler, kuru temizleme ve boyalarla ilgili kaçaklar.
- Orman yangınları
- Petrol rafinerileri gibi kimyasal üretim tesislerinden atmosfere kaçan organik ürünler.

Troposferik şartlarda gerçekleşen organik bileşiklerin karıştığı reaksiyonlar şöyle sınıflandırılabilir:

- 1- Pekçok organik türün bozunma reaksiyonlarında oluşan ara reaktif türler olan alkil, alkoksi ve alkil peroksi radikal reaksiyonları [90-93],
- 2- Alkan reaksiyonları [94,95],
- 3- Alken reaksiyonları [96-103],
- 4- Alkin reaksiyonları [90, 104],
- 5- Aromatik hidrokarbon reaksiyonları [119-123],
- 6- α , β doymamış karbonilleri içeren aldehit ve keton reaksiyonları. Bu organik sınıfı pekçok organik türün troposferik bozunma reaksiyonlarında oluşan "ilk jenerasyon" ürünleridir [110].
- 7- Azot içeren organik bileşiklerin reaksiyonları [90, 111-118],
- 8- Alkoller, eterler, doymamış karbonil, karboksilik asitler ve hidroperoksidlerin reaksiyonları [105-109].
- 9- Biyojenik hidrokarbon reaksiyonları [3,124,125]

4.9. Organik /NO_x Kimyasının Özeti

Troposferik kimyanın NO_x fotolizinin bir sonucu olarak başladığı kabul edilebilir. NO_x bulunmadığında, stratosferden troposfere taşınan O₃, O(¹D) ve OH radikali üretmek için fotolizlenir ve sonra oluşan OH radikali troposfer kimyasının hızlanmasında önemli rol oynar.

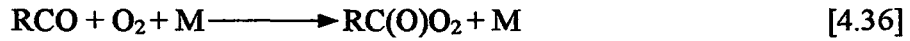
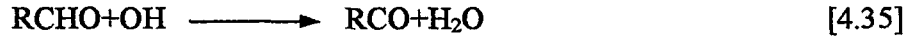
Reaksiyon [4.1] ve [4.2] boyunca oluşan O₃ hızla NO varlığında NO₂ oluşturmak için NO ile reaksiyona girdiğinden O₃ oluşumu kısmen azalır (reaksiyon [4.3]).

Troposfer kimyasının anahtarı OH radikalidir. OH pek çok hidrokarbonla (RH) reaksiyonuna girerek,



şeklinde alkil peroksi (RO₂) radikalleri oluşturur.

OH-aldehit (RCHO) reaksiyonu asil (RCO) ve asil peroksi (RC(O)O₂) radikallerini de benzer şekilde



reaksiyonlarıyla oluşturur.

Peroksi radikaller NO ile hızlıca reaksiyona girerek



şeklinde NO₂ ve serbest radikaller oluşturur.

RO₂-NO ve RC(O)O₂-NO reaksiyonlarından sırasıyla alkoksi (RO) ve asiloksi (RC(O)O) radikalleri oluşurken, HO₂-NO reaksiyonundan OH oluşur. Küçük alkoksi radikallerinin genel reaksiyonu HO₂ radikaller ve bir karbonil bileşik oluşturan O₂ ile verdiği reaksiyondur.



Örneğin en basit alkoksi radikal olan metoksi (CH₃O) radikalının O₂ ile reaksiyonu;



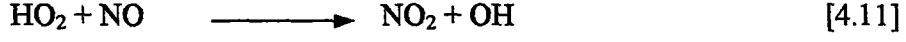
şeklinde gelişir.

RC(O)O radikalleri çok kısa ömürlüdür, alkil (R) radikal ve CO₂ oluştururlar, sonlanma reaksiyonları başka peroksi alkil radikallerinin



reaksiyonu yoluyla tamamlanır;

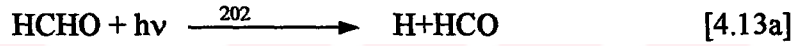
Sonunda, hidroperoksi (HO₂) radikaller NO ile reaksiyona girerek OH oluşturur ve döngü tamamlanır,



Hidroksil radikaller genellikle atmosferde bir fotoliz reaksiyonunun sonucunda çıkar, bu reaksiyonun en bilineni de $\text{O}(^1\text{D})$ oluşturan ve sonucunda OH oluşumuna öncülük eden O_3 fotolizidir.



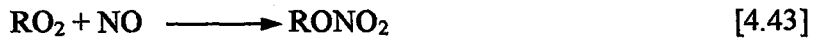
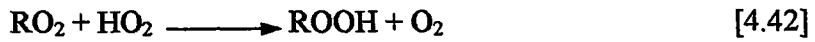
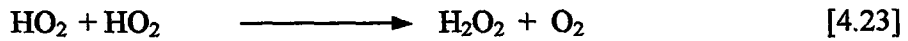
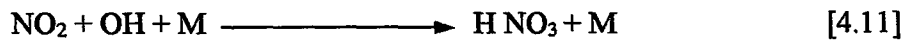
Yeni HO_2 üreten fotoliz reaksiyonları formaldehit ve asetaldehit örneğindeki gibidir;



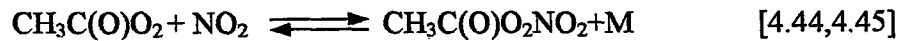
Oluşan bu HO_2 radikalleri $\text{NO}-\text{NO}_2$ dönüşüm reaksiyonları vasıtasıyla yeni OH radikal kaynağı olurlar (reaksiyon [4.11]).

Atmosferik çoğalma reaksiyonları hidrokarbon oksidasyon adımlarıyla ve HO_2-NO reaksiyonunda olduğu gibi $\text{NO}-\text{NO}_2$ dönüşümünü içerir.

Atmosfer kimyasında sonlanma reaksiyonları ise aşağıdaki reaksiyonları içerir.



ve geri dönüşümlü olan PAN oluşumu,



Nitrik asit oluşumu (reaksiyon [4.12]) dominant bir sonlanma reaksiyonudur.

RO_2 radikal gruplarının bir kısmı, genellikle %10 veya daha azı, yukarıdaki NO reaksiyonu ile alkil nitrat üretir. $\text{OH}-n$ -bütan reaksiyonunda oluşan RO_2 radikallerin %8'i NO ile reaksiyona girdiğinde nitrat oluşumuna öncülük etmektedir.

Bu oran hidrokarbon moleküllerinin boyutuyla artmaktadır. RONO_2 organik bileşikleri VOC fotooksidasyon döngüsünü devam ettirmek için OH ile reaksiyona girebilir. Ayrıca RONO_2 nin NO_x 'i tekrar serbest bırakma olasılığı da vardır.

NO konsantrasyonu çok düşük olduğunda HO_2 , kendi kendisiyle reaksiyona girerek hidrojen peroksit oluşturabilir veya RO_2 ile organik hidro peroksit, ROOH oluşturmak üzere reaksiyona girebilir. Bu tür sonlanma reaksiyonları serbest radikallerin sistemden giderilmelerine ve ozon oluşum hızında bir alıkonmaya sebep olurlar. Genellikle bu reaksiyonlar kentsel şartlarda önemsizdir. Bölgesel ve uzak troposferde, NO_x seviyesinin kentsel bölgeye oranla daha düşük olduğu yerlerde radikal-radikal reaksiyonları daha önemli olur. Reaksiyon kanallarına bağlı olarak, radikal reaksiyonları hem radikal zincirini çoğaltabilir, hem de radikal ürünler oluşturarak radikal zincirini sonlandırabilirler. Nonradikal ürünler organik asit ve alkollerin temel kaynağıdır.

Genel organik/ NO_x sistemi; peroksi (RO_2) radikaller, alkoksi (RO) radikaller ve asil peroksi (RC(O)OO) radikaller akışında özetlemektedir. Zincirdeki her bir adımda çoğalma ve sonlanma adımları birbirleriyle rekabet halindedir. Peroksi radikaller etkili olarak NO seviyesi yeterli olduğunda NO- NO_2 dönüşümü gerçekleştirirler. Oluşan her bir serbest radikal sonlanmadan önce pek çok çoğalma adımlarına katılırlar.

4.9.1. Kentsel ve Kırsal Bölgelerde Ozon Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi

Global ısınmanın insan türü için bir tehdit olduğu artık bilinmektedir. Son yüzyılda sıcaklığın $\cong 0.6$ °C yükseldiği gözlenmiştir. Global ısınmanın kent atmosferi kalitesi üzerine etkisi de önemli bir problemdir. Deneysel çalışmalar fotokimyasal smog oluşumuna sıcaklığın etkili olduğunu göstermiştir. Sıcaklık, ozon oluşum hızını, hidrokarbonların ve NO_x lerin tükenme hızlarını, NO- NO_2 dönüşümünü ve PAN 'ın termal bozunmasını arttırmaktadır [98].

Ozon oluşum hızı termal olarak peroksi radikal konsantrasyonları tarafından kontrol edilen NO-NO₂ dönüşümüne bağlıdır. Sıcaklık etkisi ise peroksi radikallerin birikmesine neden olan reaksiyonlar üzerine olmaktadır. Sonuçta daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ozon oluşmakta ve ozon maksimum seviyeye ulaştıktan sonra bu seviyede bozunmadan daha uzun süreler kalmaktadır. Bu iki oluşum NO₂ rezervuar türlerinin stabilitesiyle açıklanabilir [126].

4.9.2 VOC/NO_x Oranının Önemi

Troposferde ozon oluşumu NO_x'ler ve VOC'lar arasında gerçekleşen kompleks reaksiyonlarla olur. Hidrokarbonlar atmosferde tek tür olarak bulunmazlar ama her bir hidrokarbonun ozon oluşturma kapasitesi mevcut VOC karışımına ve NO_x seviyesine bağlıdır. Bir VOC/ NO_x sisteminde, ozon üretimi genellikle OH radikallerinin peroksi alkil radikal oluşturmak üzere bir hidrokarbon molekülüne saldırısıyla başlar. VOC'larla NO_x arasında OH ile reaksiyona girmek için bir yarış vardır. VOC/NO_x oranının yüksek olduğu durumlarda OH çoğunlukla VOC larla reaksiyona girecektir, bu oran düşük olduğunda ise NO_x-OH reaksiyonu dominant olacaktır. VOC-OH reaksiyon hız sabiti VOC türlerine göre değişir [127].

Dış hava şartlarında, OH-NO₂ ve OH-VOC reaksiyon hız sabitleri karşılaştırıldığında; VOC/NO₂ oranı 5.5/1 ise OH ile VOC ve NO₂ reaksiyon hızları eşittir.

Eğer VOC/NO₂ oranı 5.5/1 den küçük ise OH-NO₂ reaksiyonu OH-VOC reaksiyonu üzerine dominanttır. OH-NO₂ reaksiyonu aktif VOC oksidasyon zincirindeki OH radikallerini gidererek O₃ üretimini engeller. Başka bir deyişle, oran 5.5/1' i geçtiğinde OH tercihli olarak VOC larla reaksiyona girecektir.

Bir VOC-NO₂ karışımında OH, NO₂ ile VOC lara göre 5.5 kat daha hızlı reaksiyona gireceğinden, sistemden NO daha hızlı giderilecektir. Yeni NO_x emisyonlarının olmadığı sistemde reaksiyonlar devam ederken, NO_x ler VOC lardan daha hızlı tüketilir ve zamanla anlık olarak VOC/NO_x oranı artar. Sonunda OH-NO₂ reaksiyonu ile NO_x'in sürekli giderimlerinin bir sonucu olarak yeteri kadar

azaldığında OH, VOC larla reaksiyona girecek ve O₃ oluşum döngüsünü sürdürecektir. Çok düşük NO_x konsantrasyonlarında peroksi radikal– peroksi radikal reaksiyonları önemli olamaya başlar.

Genel olarak VOC konsantrasyonlarının artması daha fazla O₃ üretimi anlamına gelirken, NO_x'lerdeki azalma VOC/NO₂ oranına bağlı olarak hem ozon artışına ve hem de azalmasına sebep olur. Böylece ozon üretiminin hızı mevcut NO_x miktarıyla basit bir şekilde orantılı değildir. Belli bir VOC seviyesinde, NO_x konsantrasyonu mevcut olduğunda, ancak optimum bir VOC/NO_x oranında ozon maksimum seviyede üretilir. Bu optimum VOC/NO_x oranının altında, NO_x artışı ozon azalmasına sebep olur. Ozon oluşumunu geciktirecek kadar düşük VOC/NO_x oranları kent merkezlerinde ve NO kaynağının rüzgar bölgelerinde olabilir. Kırsal çevreler, hayli yüksek VOC/NO_x oranlarıyla karakterize edilir, bunun nedeni güçlü yerel NO_x kaynaklarının bulunmasıyla ilişkili olarak NO_x in hızlı giderimidir.

4.10. Ozon Oluşumuyla İlgili Organik Reaktivite

Yer seviyesi ozon oluşumu, yayınlanan organik bileşiklerin birbirleri ile ve NO_x'ler ile gaz-faz reaksiyonlarından ve güneş ışığının varlığından kaynaklanır. VOC' ların her birisi, bunların atmosferik reaksiyon hızlarının farklılıklarından ve ozonu etkileyen reaksiyon şekillerinin farklılıklarında dolayı ozon oluşumunu oldukça farklı şekillerde etkileyebilirler.

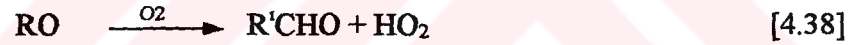
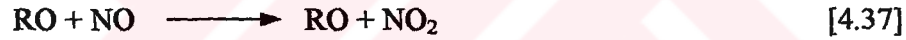
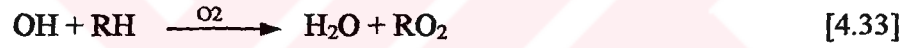
Bir organik tür yüksek konsantrasyonlarında olsa bile eğer reaktif değil ise O₃ öncüsü olarak önemsizdir, tam tersine başka bir bileşik küçük konsantrasyonlarda olsa bile eğer aşırı reaktif ise önemli olmaktadır. Örneğin metan (CH₄) atmosferde organik bileşiklerin en çok bulunanıdır ve çok düşük reaktiviteye sahip olduğundan kentsel ve kırsal bölgelerdeki ozon üretimindeki önemi ihmal edilebilir düzeydedir. Aldehitler, alkenler ve yüksek aromatikler en yüksek ozon üretme kapasitesine sahip iken, basit aromatikler, ketonlar ve alkanlar daha az etkin ozon üretim kapasitesine sahiptir [127].

Bir organik bileşimin ozon veya oksidant oluşturma potansiyeli yani onun reaktivitesi bu bileşimin fotokimyasal hava kirlenmesinde oynadığı rolün tayin edilmesinde önemli bir faktördür. Organik reaktivitesini tanımlamak ve bu reaktiviteye göre organiklerin sınıflandırılmasını yapmak için pek çok kriter bulunmaktadır [128].

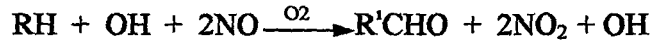
Herbir organik bileşimin, ozon oluşturma kapasitesini belirleyen kullanışlı bir tanımlama, artan reaktivite (incremental reactivity) olarak bilinen ve belli bir hava kütesine eklenen birim VOC başına oluşan O₃ miktarını veren tanımlamadır [129,130];

$$IR = \Delta[O_3] / \Delta[VOC]$$

Artan reaktivite (IR) bir alkan fotoksidasyonunun genel reaksiyon mekanizması ile gösterilebilir;



Net reaksiyon;



Bu mekanizma iki reaksiyon adımından oluşur; (1) başlangıç OH saldırısından kaynaklanan organik peroksi (RO₂) radikallerin oluşumu, (2) NO-NO₂ dönüşümü ve O₃ ve diğer ürünlerin oluşumu. Birinci reaksiyon zinciri VOC' dan oluşan RO₂ radikallerinin ne kadar hızlı olduğunu belirler ve kinetik reaktivite olarak adlandırılır. Burada kinetik reaktivite OH-radikal hız sabitine bağlıdır. NO-NO₂ dönüşümüne öncülük eden, OH radikallerinin tekrar oluşmasına ve diğer ürünlerin üretimine sebep olan ikinci reaksiyon zinciri ise mekanistik reaktivite olarak adlandırılır [131].

4.11. Diğer Bileşiklerin Gaz-Faz Atmosferik Kimyası

Atmosferde gerçekleşen reaksiyonlara NO_x , HC ların dışında diğer bileşiklerin etkisi de bulunmaktadır. Diğer bileşikler ve atmosferde katıldıkları reaksiyonlar şu ana başlıklar altında toplanabilir:

- Kükürt bileşikleri reaksiyonları [132],
- Halojen bileşikleri reaksiyonları [133-135],
- Aerosol reaksiyonlar [136-140].



5. ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ VE TEKNİKLERİ

Tezin amacı kentsel bölgelerde fiziksel ve kimyasal faktörlere bağlı olarak ozon oluşum sürecinin istatistiksel olarak modellenmesidir. Modelin yapısı günlük ozon oluşumunda etkili olan hidrokarbonlar, azot oksitler, fiziksel ve kimyasal süreçlerle ilişkilidir. Model için çalışma alanı olarak İstanbul kenti seçilmiş ve bu kent için ölçülmüş veriler değerlendirilmiştir. İstanbul kentinden alınmış olan veriler ozon oluşumu sürecinin istatistiksel modellenmesinde ve modelin kalibrasyonunda kullanılmıştır.

Hava kalitesi model çalışmalarında istatistiksel modeller, ilişkilerin ortaya konulmasında ve mevcut verilerin etkin bir şekilde kullanılması amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Geliştirilen bu istatistiksel modellerin amaçları dört kategoride toparlanabilir;

1. İstatistiksel modeller, temel fiziksel ve kimyasal prensiplerin mevcut veriler üzerinde sebep oldukları değişikliklerin sebeplerinin belirlenmesinde kullanılır.
2. Modeller, farklı zaman periyotları ve farklı günler için ozon konsantrasyonu seviyesi tahminlerinde kullanılır.
3. İstatistiksel prosedür ve veriler kullanılarak, modellerin geçerliliği ve kalibrasyonu yapılabilir.
4. Modeller, hidrokarbonlar, azot oksitler ve trafik akışıyla ilgili değişik ozon oluşumu kontrol stratejileri belirlemede kullanılır.

Bu amaçlar kapsamında aşağıda ifade edilen çalışma programı ve yöntemleri izlenmiştir.

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**MODEL FORMÜLASYONU**

1. Teorik formülasyon
2. Matematiksel ifadelendirme

**VERİ TOPLAMA****REGRESYON MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ****MODELİN KALİBRASYONU VE DOĞRULUĞUNUN ARAŞTIRILMASI****OZON KONSANTRASYONUNUN TAHMİNİ**

Çalışma yöntemi ayrıntılarında; model şu temel aşamalardan oluşmaktadır;

1. Literatüre genel bir bakışla ozon oluşum süreciyle ilgili mevcut teorileri ve faktörlerin bilinmesi ve değişik ozon oluşum modellerinin değerlendirilmesi sağlanacaktır.
2. Modelin formül haline getirilmesi, ozon oluşum mekanizmasının kuramsal açıklaması ve mevcut datalar ile model amaçları üzerine kurulmuş basit matematiksel sunum olmak üzere iki kısımda ele alınmıştır.
3. İstanbul kentinde model için gerekli kirlilik ölçümleri (hidrokarbonlar, azot oksitler, ozon) yapılmış ve meteorolojik veriler (rüzgar hızı, güneş radyasyonu, bulutluluk, nem, yağış, sıcaklık) ölçülmüştür. Bu kirlilik verileri model çalışmasına temel kimyasal faktörler ve meteorolojik veriler de temel fiziksel faktörler olarak dahil edilmiştir. Elde edilen veriler istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmiştir.

4. Kalibrasyon, bilinmeyen veya ölçülmeyen değerlerin hesaplanmasının tahmin modelinin sonucunu etkileyip etkilemediğinin ortaya konulmasında kullanılmıştır.
5. Geliştirilen model, ozon konsantrasyonunun değişik gün ve zaman aralıklarında tahmininde kullanılmıştır.
6. Modelin uygulaması, ozon azaltım stratejilerinin belirlenmesi ve ayrıca belirli bölgelerde trafik akışının düzenlenmesi amacıyla değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada seçilen yöntem, ozon oluşumuyla ilgili faktörlerin istatistiksel önemini belirlemede, ozonun konsantrasyonunun günlük oluşum modelinin belirlenmesinde ve olası ozon oluşum kontrol stratejilerinin belirlenmesinde kullanılabilir.

5.1. Önceki Çalışmalar

Hava kalitesi modellenmesinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Literatürde en yaygın olarak matematiksel model, meteorolojik modeller, dispersiyon modelleri, ampirik kinetik model yaklaşımı (EKMA) ve istatistiksel modeller kullanılmaktadır.

5.1.1. Matematiksel Modeller

Matematiksel modeller problemin fiziksel ve kimyasal kabullerini tanımlayan analitik ve nümerik denklem setleriyle model kurulması esasına dayanır. Bu modeller ile atmosferik mekanizmanın matematiksel tanımlanması yapılarak nedenleri (emisyonlar) oluşturduğu etkiler (hava kirliliği) belirlemeye çalışılır. Böyle modeller deterministik modeller olarak adlandırılır. Difüzyon modelleri bir deterministik model örneğidir. Kirletici konsantrasyonları, emisyon oranları, dispersiyon hızı gibi parametrelerden matematiksel eşitlikler kullanılarak hesap edilir. Matematiksel modeller eğer iyi kalibre edilir ise kaynak – alıcı ortam ilişkilerinin belirlenmesinde önemli bir kullanım niteliğine sahiptirler.

Ancak bu modellerde kullanılacak matematiksel ifadelerin fiziksel ve kimyasal süreçleri temsil etme kabiliyetleri modellerin geçerliliğini sınırlamaktadır. Modele ne kadar çok parametre girdisi yapılırsa hata oranı o kadar büyük olmaktadır. Kompleks modeller ancak gerekli giriş verilerinin güvenli olduğu durumlarda iyi çalışır, ancak bu durumlar da nadirdir. [141]

5.1.2. Meteorolojik Modeller

Meteorolojik modeller; lokal, bölgesel ve global meteorolojik olayları anlamak ve hava kirliliği difüzyon modelleri için gerekli meteorolojik dataları sağlamak amacıyla kullanılır. Sayısal integrasyon teknikleri kullanılarak sayısal çözümlerin yapıldığı meteorolojik modeller iki kategoride incelenebilir;

- Diagnostik modeller (teşhis edici, tanımlayıcı)
- Prognostik modeller (tahminleyici)

Diagnostik modeller, mevcut meteorolojik verileri analiz etmek amacıyla kurulurlar. Bu modeller, mevcut meteorolojik ölçümlerin ara – değer bulma (interpolasyon) ve bilinene dayalı tahminlerinden (ekstrapolasyon) türetilen meteorolojik parametre alanlarının üç boyutlu sunumunu verirler. Meteorolojik değişimlerin tahminini yapmazlar, ancak durgun koşulların hesaplanmasını sağlarlar [141].

Diagnostik modellerinde mevcut gözlemleri, topografik saha ve korunum formülleri (kütle korunumu gibi) kullanıldığından, modelin uzaysal ve zamansal yapısı sınırlanmaktadır [142].

Pragnostik modeller atmosferik sistemin zamana bağlı değişimini tahmin etmekte kullanılır. Bu tahminler su, hareket, ısı ve kütle korunum denklemlerinin zaman – uzaysal integrasyon çözümleri yoluyla gerçekleştirilir [143].

5.1.3. Atmosferik Kimyasal Taşınım Modelleri

Atmosferik taşınım modelleri değişik model yaklaşımlarının en karmaşık alanıdır ve oksidant oluşumu ve dispersiyon mekanizmasının en detaylı tanımının yapıldığı modeldir. Bu modeller uzaysal ve zamansal uyumsuzlukları tanımlamaları bakımından avantajlıdır. Ancak, lineer olmayan kimyasal

mekanizmaların adveksiyon–difüzyon modellerine dahil edilmesi ve geliştirilmesi çok zor olduğundan bu modellerin kullanımı diğer modellerine göre daha azdır [144].

Tüm atmosferik kimyasal taşınım modellerinin hareket noktası bir i kimyasal türü için kütle dengesi denklemdir;

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} + U_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + U_y \frac{\partial c_i}{\partial y} + U_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = \\ \frac{\partial}{\partial x} (K_{xx} \frac{\partial c_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (K_{yy} \frac{\partial c_i}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (K_{zz} \frac{\partial c_i}{\partial z}) \\ + R_i(c_1, c_2, \dots, c_n) + E_i(x, y, z, t) - S_i(x, y, z, t) \end{aligned}$$

burada; c_i : zaman, (t) ve konumun (x) bir fonksiyonu olarak i türünün konsantrasyonu; $U_x, U_y, U_z = x, y$ ve z yönlerinde rüzgar hızları

K_{xx}, K_{zz} = girdap difüzyonları

n = kirletici tür sayısı

R_i = i türü için kimyasal oluşum hızı

E_i = i türünün emisyonu

S_i = i türünün giderimi

Kütle korunumu denkleminin numerik çözümü Eulerian veya Lagrangian koordinat sistemiyle yapılır. Eulerian koordinat sistemi genellikle grid modeller olarak gösterilir. Koordinat sistemi dünya yüzeyine oturtulmuştur. Lagrangian koordinat sisteminde ise hareketli bir hava parseline oturtulmuştur. Grid modelde çalışma alanı 0.6 – 2.5 mil uzunluk ve 10-100 m yüksekliğe sahip olabilen üç boyutlu hücrelere bölünür. Denklemin çözümü her bir hücre için üçboyutlu ve zamana bağlı olarak integrasyonla çözülür. Yörünge modelinde (Lagrangian) bir hava kolunu yüzeysel rüzgarlarla hareket ederken çalışma alanı boyunca takip edilir. Bu hava kolunu çalışma alanı üzerinden geçerken, kimyasal reaksiyonlar kolun içerisinde gerçekleşir. [141]

Fotokimyasal difüzyon modelleri çok kompleks ve aşırı detay gerektirmelerine, modele teorinin dahil edilmesinin zorunluluğuna rağmen, bu modeller uygun tahminler yapabilmektedir. Ayrıca farklı durumları için kurulan

modellerde bir takım iyileştirmeler de yapılmaktadır. Hava kalitesi modellenmesinde Eulerian, Lagrangian ve Gaussian çözümlerinin kullanıldığı pek çok model çalışması bulunmaktadır [145-151]. Ancak bu modellerin kullanımının zorlukları ve maliyetli oluşları pek çok durumlarda kullanımlarını kısıtlamaktadır. Böylece difüzyon modellerinden daha basit ancak güvenilir başka modellere ihtiyaç bulunmaktadır.

5.1.4. İstatistiksel Modeller

İstatistiksel modeller hava kirliliği çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Değişik tip istatistiksel modeller, metodlar ve analizler farklı veri grupları için araştırmacılar tarafından yıllardan beri kullanılmaktadır [152-156].

Frekans dağılımı analizleri, alıcı modeller (Receptor), çok değişkenli regresyon modelleri, interpolasyon ve grafik teknikleri gibi istatistiksel yöntemler mevcuttur.

İstatistiksel modeller ozon, ozon öncüleri, meteorolojik değişkenler arasındaki ilişkileri belirleyen basitleştirilmiş fiziksel ve kimyasal kabuller ile atmosferde ölçülen veriler üzerine kurulmaktadır. Mevcut istatistiksel modeller, değişkenler arasındaki ilişkiyi ampirik bir formülle açıklamaya çalışırlar.

Ozon oluşum mekanizmasını modelleyen ve değişik gün, zaman aralıklarında ozon seviyesi tahminleri yapan pekçok araştırmacı bulunmaktadır. Çalışmalarda değişik bölgeler, başka zaman aralıkları ve farklı değişkenler kullanılarak ozon tahminleri yapılmaktadır [44,45,48,157-168].

Çoklu regresyon modelleri hava kirliliği tahminlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Fotokimyasal smog oluşum mekanizmasında NO, NO₂, O₃ konsantrasyonları, toplam hidrokarbonlar, rüzgar hızı, inversiyon yüksekliği, yağış, nem, güneş radyasyonu ve fotokimyasal reaksiyonlarla ilişkileri lineer olmayan bağıntılar içermektedir. Bu yüzden fiziksel ve kimyasal mekanizmaları dahil eden bir regresyon modeli temelde;

1. Kimyasal reaksiyonlar, en azından NO, NO₂, HC, O₃ ve solar radyasyonu içeren mekanizmayı basitleştirerek ortaya koymalıdır.
2. Kimyasal reaksiyonlar meteorolojik değişkenlerle birleştirilmelidir.

Twenty-two points, plus triple-word-score, plus fifty points for using all my letters. Game's over. I'm outta here. Çoklu regresyon modellerinde, bir bağımlı değişken ve bağımsız değişkenler arasında, korelasyon olduğu, bir sabit terim ve regresyon katsayılarıyla tanımlanan lineer bir ilişki olduğu kabul edilir. Denklem katsayılarını belirlemenin standart yöntemi, sıralı en küçük kareler metodudur (OLS). Bu yöntem en küçük tahmin hatasını vermek üzere regresyon katsayılarının hesaplanmasını sağlar. Bununla beraber optimal şartlar altında bile bazen regresyon yöntemi değişkenler arasındaki kompleks etkileşimleri tam yansıtamadığından eleştirilmektedir. Hava kirliliğinde çoklu regresyon modellerinde diğer bir potansiyel problem ise tahmin hataları arasında bağımlılığın (otokorelasyon) bulunmasıdır. Günlük meteorolojik veriler genellikle otokorelasyon göstermektedir. Bu durumun varlığının hata terimleri karakterinin incelenmesi ve varsa giderilmesi gerekir [164].

Bu çalışmada O₃ konsantrasyonu, meteorolojik veriler ve hava kalitesi ölçümleri kullanılarak çoklu lineer regresyon en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve model oluşturulmuştur.

6. MODEL FORMÜLASYONU

Tez kapsamında ozon oluşumu mekanizmasının modellenmesindeki ilk adım; ozon oluşumundaki başlıca fiziksel ve kimyasal olguları hesaba katan modelin yapısını formülize etmek olacaktır.

Bu bölümde, modelin genel karakteristiği, ozon oluşum prosesi teorisi üzerine kurulan model yapısının ayrıntıları ve model denklemlerinin matematiksel ifadesi ortaya konulmuştur.

6.1. Model Karakteristikleri

Kent atmosferinde ozon oluşumunu etkileyen faktörlerin model yapısına dahil edilmesi gerekliliği, model karakteristiğini belirlemede anahtar rol oynamaktadır. Kurulacak modelin etkin kullanımını kirletici konsantrasyonlarını farklı zaman periyotlarında, farklı günlerde doğru tahminlerin yapılması ve kirletici kontrolü stratejilerinin saptanmasındaki etkinliği belirlemektedir. Dolayısıyla modelin yapısı kirletici konsantrasyonlarının günden güne değişimini ve gün içerisindeki değişimini yakalamalıdır.

Zamana bağlı denklem sistemlerini içeren uygun bir model, kirletici konsantrasyonlarıyla, fiziksel ve kimyasal faktörlerle ilişkilidir. Bu faktörleri hesaba katan modelin yapısı smog odalarından ve diğer deneysel çalışmalardan elde edilen bilgilerle uyuşan kimyasal ve fiziksel prensipler üzerine oturtulmalıdır. Ozon, azot oksitler ve hidrokarbonlar arasındaki kimyasal reaksiyonlar basitleştirilmiş bir kimyasal kinetik mekanizmasının tanımlanmasıyla model yapısına dahil edilmelidir. Aynı şekilde fiziksel faktörlerin etkisi de çalışma alanının yukarıda karışım yüksekliği aşağıda yer seviyesi ile sınırlanmış bir hacim olduğu kabulüyle model yapısına dahil edilmelidir. Bu hacmin içerisinde kirleticilerin üniform olarak karıştığı ve fiziksel faktörlerle günlük ozon oluşumunda etkileşim halinde olduğu kabul edilmektedir. Bu yüzden model yapısı, kirletici konsantrasyonlarının hem zamansal hem de uzaysal değişimlerinden ziyade genel olarak zamansal değişimlerini belirlemeye çalışacaktır.

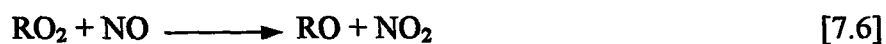
Farklı günlerde ve günün değişik zaman aralıklarında ozon konsantrasyonlarını tahmin eden modelin geliştirilmesi için periyodik zamanlardaki ölçümleri içeren bir veri setinin kullanılması gerekmektedir. Bu ölçüm periyotları istenilen tahminlere uygun olmalıdır. Bu çalışmada kirletici verilerinin hepsinin ve meteorolojik verilerin bir kısmının gündüz saatleri boyunca iki saatlik ortalamaları kullanılmıştır.

Buraya kadar anlatılan amaçlar ve karakteristikler göz önüne alındığında modelin yapısı basitleştirilmiş kimyasal mekanizmayla, temel fiziksel faktörlerle ilişkili kirletici konsantrasyonlarının tanımlandığı denklem sistemlerini içermelidir. Daha sonra modelin yapısı test edilmeli ve gerçek verilerle kalibre edilmelidir. Kirletici konsantrasyonlarının değişik zaman aralıklarındaki tahmininde kullanılmalı ve ozon oluşumu kontrol stratejilerinin saptanmasında yardımcı olmalıdır.

6.2. Modelin Kurulması

Genel bir ifadeyle modelin yapısı, fiziksel ve kimyasal faktörlerle ilişkili kirletici konsantrasyonlarının temsil edildiği denklem sistemlerinden oluşmaktadır.

Modele dahil edilecek kimyasal faktörleri belirlemek için önceki bölümlerde bahsedilen ozon üretim-tüketim proseslerinden, basitleştirilmiş bir kimyasal kinetik mekanizması kullanılacaktır. Ozon oluşum prosesinin kimyası çok kompleks ve yaklaşık 300 veya daha fazla reaksiyon adımı içermektedir. Ancak detayları daha önceki bölümlerde anlatılan (Bölüm 3-4) bu mekanizmanın basitleştirilmiş hali şu adımlarla yazılabilir.



Bu denklemlerden ve kurulacak model için ulaşılabilen verilerden hareketle ozon, azot dioksit, azot monoksit, toplam nonmetan hidrokarbon ve güneş radyasyonu arasındaki tepkimeleri ifade eden kimyasal mekanizma şöyle basitleştirilebilir;



O_3 ve NO_2 'nin oluştuğu ilk iki denklem, denklem [7.1]- [7.3]'e denktir [64-66]. [7.9] denklemi hidrokarbonları içeren çok sayıda ve kompleks reaksiyonların basitleştirilmiş ifadesini temsil eder. Daha önce değinildiği gibi (Bölüm 4.9) ortamda hidrokarbonların varlığında azot monoksiti azot dioksite çeviren radikaller oluşur. NO 'nun radikaller ile reaksiyonu sonucu oluşan NO_2 fotolizlenerek NO ve O oluşur ki, bu da O_3 oluşumunu artırır. Bu basitleştirilmiş üç denklemden üç kirleticinin (Ozon, NO , NO_2) birbirleriyle, hidrokarbon ve güneş radyasyonu ile ilişkili oldukları görölmektedir [82-85].

Model yapısının belirlenmesinde, kimyasal reaksiyonların hızlarının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Denklem [7.7] ve [7.8] ile ifade edilen reaksiyonlar çok hızlı reaksiyonlardır. Nonmetan hidrokarbon içeren [7.9] denkleminin hızı nonmetan hidrokarbon karışımının bileşimine bağlıdır [127].

Modele dahil edilmesi gereken fiziksel faktörler ise bilinen fiziksel proseslerden ve ulaşılabilen verilerden seçilmiştir. Çalışmada kullanılan ozon oluşum prosesiyle ilişkili temel fiziksel değişkenler rüzgar hızı, güneş radyasyonu, sıcaklık, yağış ve nemdir. Rüzgar hızı kirleticilerin seyrelmesini, difüzyonunu ve taşınımını etkiler. Güneş radyasyonu bulutluluğun, yılın zamanının ve radyasyon geğerirgenliğini etkileyen diğer parametrelerin bir fonksiyonudur. NO_2 fotolizinin gerçekleşmesi ve dolayısıyla fotokimyasal reaksiyonların başlaması için güneş radyasyonu gerekli bir parametredir. Sıcaklık fotokimyasal reaksiyonlar üzerine etkili bir meteorolojik değişkendir. Sıcak havalar O_3 üretim ve birikimini etkileyen hava koşullarını belirler. Yağışlar

atmosferdeki kirleticileri yıkayarak hem ozonun yıkanması hem de ozon öncü gazlarının yıkanması sonucuyla ozon azalmasına sebep olmaktadır. Bağıl nem yağmur ve bulutlu günlerin varlığını gösterdiğinden O_3 tahmin modellerinde değerlendirilmesi gereken bir parametredir [74,75,79,98,136].

Böylece bu çalışmada O_3 tahmin modeli basit kimyasal mekanizma (O_3 , NO, NO_2 ve NMHC arasındaki reaksiyonlar) ile temel fiziksel faktörlerin (rüzgar hızı, güneş radyasyonu, sıcaklık, bağıl nem, bulutluluk ve yağış) gün içerisindeki belirli zaman aralıklarında ölçülen değerleri üzerine kurulmuştur.

6.3. Modelin Matematiksel İfadesi

Ozon oluşumuyla ilgili basitleştirilmiş kimyasal reaksiyon mekanizmaları (reaksiyon [7.7-7.9]) ile temel fiziksel faktörlerin ulaşılabilen verileri üzerine kurulacak modelin matematiksel ifadesi modelin performansını arttırabilecek bir öneme sahiptir. Kimyasal faktörleri temsil eden tüm kirlilik parametreleri (ozon, NO, NO_2 , NMHC) ve fiziksel faktörlerden sıcaklık, güneş radyasyonu, rüzgar hızı parametrelerinin sabahın erken saatleri ile akşam saat 16'ya kadar olan sürede iki saatlik ortalama değerleri kullanılmıştır. İlgili dönemde yağış miktarı günlük ortalama şeklinde, bulutluluk ve nem ise sabah saat 7⁰⁰ – 14⁰⁰ arası ortalamaları şeklinde kullanılmıştır. Bu bölümde ulaşılabilen tüm faktörler O_3 model denkleminde ayrı ayrı değerlendirilecek ve matematiksel ifadeye dahil edilecektir.

Ozon denklemi için ozon konsantrasyonunun belirlenmesinde aşağıdaki faktörlerin katkısı bulunmaktadır.

1. Bir kimyasal ve bir fiziksel faktörün birbirleriyle doğrudan etkileşimleri O_3 oluşum prosesini başlatmaktadır. Buradaki kimyasal faktör NO_2 , fiziksel faktör ise güneş radyasyonudur [65,75]. Bu iki parametrenin karşılıklı etkileşimi modelde $NO_2(t) * GR(t)$ olarak ifade edilebilir. (t), zaman aralığını göstermektedir.

2. Başka bir kimyasal faktör ise NO'dur. Denklem [7.8]'de gösterildiği gibi NO hızlı bir şekilde O₃ ile NO₂ üretmek üzere reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir [64-66]. Bu kimyasal parametreyi NO(t) şeklinde ifade etmek mümkündür.
3. Diğer bir kimyasal faktör toplam nonmetan hidrokarbondur. (NMHC). Hidrokarbonlar bir dizi kompleks reaksiyonlar boyunca NO'yu NO₂'ye dönüştürmekte ve ozon oluşumunu arttırmaktadır [82-85]. Ancak toplam nonmetan hidrokarbonların ozon oluşumuna katkısının matematiksel ifadesi düşünüldüğünde, üç temel faktörün gözönüne alınması gerekmektedir; birincisi, organik molekülün azot monoksiti azot dioksite dönüştürme hızı hidrokarbonun reaktivite sınıflamasına bağlıdır, ikincisi, bu dönüşüm hızı NO, NO₂, O₃ ve güneş radyasyonunu içeren reaksiyonlardan daha yavaştır; üçüncüsü, toplam nonmetan hidrokarbon (TNMHC) değişkeni yüksek reaktiviteden (olefinler) düşük reaktiviteye (asetilen) doğru farklı reaktivitelere sahip hidrokarbonların toplamından oluşmaktadır [127,129,130]. Bu üç faktör düşünüldüğünde toplam hidrokarbonları modele dahil ederken NO, NO₂, ile aynı oranda değil; etkisinin daha az olacağı, bir miktar engellenerek ifade etmek gerekmektedir. Bunun için istatistiksel analizde toplam nonmetan hidrokarbon değişkeninin bir önceki zaman periyodundaki değerinin kullanılması uygun olacaktır. Bu düşüncenin matematiksel ifadesi TNMHC (t-1) şeklinde olmalıdır, buradaki (t-1) bir önceki zaman periyodundaki TNMHC değişkeninin değeridir.
4. Kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel faktörlerin etkisiyle oluşan O₃, bir dizi kompleks giderim süreçleri ile azalmaktadır. Ancak bir önceki zaman periyodunda oluşan ozonun birikimi de göz önünde tutulmalıdır [63,78]. Yeni ozon öncüsü bileşenlerin atmosfere girmesiyle oluşan ozona bir önceki zaman periyodundaki oluşmuş ama tamamı giderilmemiş veya yükselerek dağılmamış ozonun katkısı da modele dahil edilmelidir. Bir önceki zaman periyodundaki O₃ seviyesi modele

O_3 (t-1) olarak ifade edilerek dahil edilmiştir, (t-1) bir önceki zaman aralığıdır.

5. Diğer fiziksel faktörler (rüzgar hızı, nem, sıcaklık ve yağış) modele aynı zaman aralığındaki ölçüleriyle dahil edilmiştir. Böylelikle fiziksel faktörlerin ozon oluşumuna katkılarının istatistiksel anlamlılığının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Ozon denkleminin yukarıdaki anlatılan beş faktörün birleştirilmesiyle elde edilen matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi oluşturulmuştur.

$$O_3(t) = \beta_0 + \beta_1 \cdot NO_{2(t)}GR_{(t)} + \beta_2 \cdot NO_{(t)} + \beta_3 \cdot TNMHC_{(t-1)} + \beta_4 \cdot O_{3(t-1)} + \beta_5 \cdot RH_{(t)} + \beta_6 \cdot SCK_{(t)} + \beta_7 \cdot BN_{(t)} + \beta_8 \cdot Y\check{G}\check{S}_{(t)}$$

Denklemden gösterilen kısaltmalar;

$\beta_0 \dots \beta_8$;	model parametreleri
GR;	Güneş radyasyonu
RH;	Rüzgar hızı
SCK;	Sıcaklık
BN ;	Bağıl Nem
YĖŞ;	Toplam yağış

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_8$ model parametreleri çoklu regresyon metoduyla hesaplanacaktır. Bu parametrelerin hesaplanmasıyla herbir faktörün ozon oluşumundaki rolleri ortaya konulacaktır.

O₃ model denkleminin daha basit gösterimi için değişkenler arasındaki ilişkileri içeren NO₂(t).GR terimi NO₂ GR_(t) olarak kısaltılmıştır.

Model parametreleri çalışma alanı için ayrı ayrı elde edilmiştir.



7. VERİLERİN TOPLANMASI VE HAZIRLANMASI

7.1. Çalışma Alanının Tanıtımı

İstanbul toplam 5.512 km²'lik yüzölçümüyle Türkiye topraklarının % 9,7'sini kaplayan ve nüfus varlığı açısından ülkenin en önemli ili durumundadır. 1997 Genel Nüfus Sayımı sonuçlarına göre, İstanbul'un toplam nüfusu 9,1 milyon, yıllık nüfus artış hızı binde 35'tir.

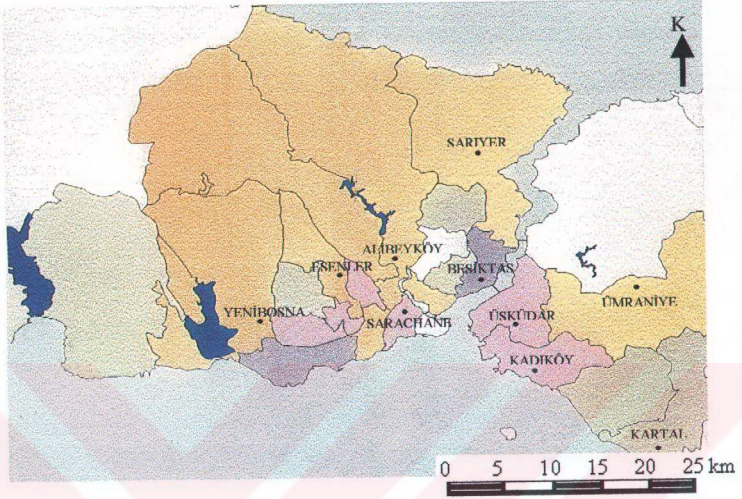
İstanbul'un il bütünüünün yer aldığı alandaki iklim tipini, belirgin bir iklim tipi içinde değerlendirme imkanı yoktur. Coğrafi konumu ve fiziki coğrafya özellikleri nedeniyle aynı enlemde yer alan bir çok yerleşmelerin ikliminden daha farklı iklim özelliklerine sahiptir. Yerküre üzerinde ekvator'dan başlayıp sırasıyla ikişer kez yinelenen alçak ve yüksek basınç kuşakları içinde, İstanbul (41 derece kuzey enlemi, 29 derece doğu boylamındaki konumu ile), subtropikal yüksek basınç kuşağı ile, soğuk - ılık bölgenin alçak basınçlarının yada karasal (nemsiz) alize rüzgarları ile denizse (nemli ve yağışlı) batı rüzgarlarının sınırındadır. Yerkürenin hareketleriyle kış ve yaz mevsimlerinde farklı iklim şartları oluşur.

İstanbul kentinde, yoğun trafik ve ısınma amaçlı kullanılan fosil yakıtların etkisiyle 1998 lere kadar özellikle kış mevsiminde yoğun hava kirliliği problemi yaşanmakta idi. Artan nüfusa orantılı olarak artan yakıt tüketimi, kalitesiz kömür ve fuel-oil, plansız yapılaşma hava kirliliğinin yüksek boyutta yaşanmasına sebep olmuştur. Ancak son yıllarda ısınma amaçlı doğal gaz kullanımının yaygınlaşması İstanbul kentinde hava kirliliği problemini önemli ölçüde azaltmıştır. Yaz aylarında özellikle yoğun trafik ve olumsuz meteorolojik koşullar kentte fotokimyasal smog oluşumunu arttırmaktadır.

7.2. Verilerin Toplanması ve Hazırlanması

Ozon tahmin modelinde kullanılacak veriler 1999 yılı Nisan – Eylül ayları için İstanbul kentinden, İstanbul Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma Müdürlüğü ile Yıldız Teknik Üniversitesinin ortaklaşa gerçekleştirdiği proje kapsamında kurulan ölçüm istasyonlarından temin edilmiştir (Şekil 7.1). Fotokimyasal smog oluşumu, güneş radyasyonu ile başlatılan kompleks reaksiyonlar olduğundan, güneş radyasyonunun etkili olduğu dönemlerde bu tür

bir hava kirliliğinden bahsedilmektedir. Kışın ozon üretimi çok daha azdır. Bu yüzden veriler yaz aylarını temsil eden Nisan – Eylül döneminde toplanmıştır. Ozonun oluşumu daha önce de bahsedilen fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkisine bağlı olarak gün içerisinde de farklılıklar göstermektedir. Ölçülen değerlere göre günlük O₃ tipik modeli sabah erken saatlerinde ve öğleden sonraki saatlerde pik yapmaktadır. Kurulacak modelin O₃'ün bu tür günlük değişim modelini ortaya koyabilmesi amacıyla kirletici (NO, NO₂, O₃, TNMHC) ve çoğu meteorolojik verilerin (Sıcaklık, güneş radyasyonu, rüzgar) saatlik ortalamaları kullanılmıştır. Yağış değişkeni, ilgili dönemde yağışın olduğu günlerde günlük toplam yağış olarak, bağıl nem sabahın erken saatlerinden öğleden sonra saat 14'e kadar periyottaki ortalama değeri o günü temsilen kullanılmıştır. Bu veriler İstanbul kentinde oluşturulan değişik istasyonlardan toplanmıştır. Hava kirliliği ölçümleri şehir genelindeki 7 istasyonda ölçülmüş olmasına rağmen, ölçüm ekipmanı, elektriklerin kesilmesi, insan hatası gibi sebeplerle bazı istasyonlarda model için yeterli veri alınamamıştır. Verisi en çok ve sürekli iki istasyondan birinden (Esenler) NO, NO₂, TNMHC ölçümleri, diğerinden (Sarıyer) O₃ verileri alınarak çalışma sürdürülmüştür. Bu iki istasyonda da benzer sebeplerle ölçülemeyen değerler istatistiksel yöntem yoluyla olabildiğince tamamlanmaya çalışılmıştır. Tamamlanmış verilerle kurulan model, eksik veriler kullanılarak geçerliliği test edilmiştir. Meteorolojik veriler ise İstanbul Göztepe Meteoroloji İşleri Bölge Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Örneklerin alındığı istasyonlar Şekil 7.1'de, toplanma detayları, verilerin tarihleri, zaman periyodu ve karşılaşılan problemler takip eden bölümde verilmiştir.



Şekil 7.1. İstanbul Kenti Veri Toplama Noktaları Dağılımı Haritası

7.2.1. Kirlenici Ölçümleri

Dış havadaki O_3 , NO , NO_2 , $TNMHC$ ölçümleri Nisan 1999- Eylül 1999 döneminde İstanbul'da kurulan iki ölçüm istasyonundan alınmıştır. Her bir parametre sabah saat 7^{00} - 16^{00} saatleri arasında iki saatlik ortalamalar halinde hazırlanmış ve bir gün için beş ayrı zaman periyodu oluşturulmuştur. Birinci zaman periyodu 7^{00} - 8^{00} saatleri ortalamalarını, ikinci zaman periyodu 9^{00} - 10^{00} , üçüncü periyot 11^{00} - 12^{00} , dördüncü 13^{00} - 14^{00} beşinci periyot 15^{00} - 16^{00} saatleri ortalamalarını temsil etmektedir. Modelde gösterimi 7^{00} , 9^{00} , 11^{00} , 13^{00} ve 15^{00} saatleri olarak yer almaktadır. Kirlenici ölçümleri bilgileri Tablo 7.1'de sunulmuştur.

Tablo 7.1. İstanbul Kenti, Kirlenici Örnekleme Bilgileri

Parametre	Yer	Tarih	Veri sayısı
O_3	Sarayburnu	Nisan 99 – Eylül 99	797
NO	Esenler	Nisan 99 – Eylül 99	783
NO_2	Esenler	Nisan 99 – Eylül 99	766
NMHC	Esenler	Nisan 99 – Eylül 99	732

O₃ ölçümleri Saraçhane'de kurulan istasyonda sürekli O₃ analizi yapabilen ultraviyole absorpsiyon prensibine göre çalışan O₃ analizatörüyle yapılmıştır. NO ve NO₂ kimyasal ışınlanma standart metoduyla (Chemiluminescence), NMHC ise alev iyonizasyon (Flame ionization) prensibine göre ölçülmüştür. Ölçülen bu parametrelerin hepsinde ekipman kusurları, güç kaynağının kesilmesi veya insan hatasından kaynaklanan eksik ölçümler bulunduğundan, uygun bir istatistiksel veri tamamlama metoduyla eksik veriler tamamlanmıştır.

O₃ ölçüm istasyonu (Saraçhane) ile diğer parametrelerin (NO, NO₂, NMHC) ölçüldüğü istasyon (Esenler), nispeten birbirine daha yakın ve en çok verinin elde edildiği istasyonlardır. Buna rağmen, Nisan 99-Eylül 99 dönemi içerisinde her bir kirlilik parametresinden toplam 915 ölçüm verisi olması gerekirken, O₃ için 797 adet veri, NO için 783; NO₂ için 766; TNMHC için 732 adet veri bulunmaktadır. Kurulacak O₃ tahmin modeli için yeterli ve sürekli verilerin sağlanması amacıyla uygun veri tamamlama prosedürü olarak regresyon yaklaşımı kullanılmıştır. Eksik veriler bir regresyon yaklaşımıyla, diğer istasyonlarda ölçülen tüm verilerin kullanıldığı adım adım seçim (Stepwise) metoduyla tamamlandı. Eksik veri içeren herbir parametre (O₃, NO, NO₂, NMHC) regresyonda bağımlı değişken, diğer tüm istasyonlardaki veriler ise eksik veri tamamlama adayları olarak seçilmiştir. İleri doğru seçim (forward) yöntemiyle, regresyon modeline dahil edilerek elde edilen regresyon denklemi eksik verilerin hesaplanmasından kullanıldı.

Tablo 7.2, her bir kirlenici için eksik verilerin hesaplanmasında kullanılan regresyon denkleminin belirlilik katsayısı (R^2) ve modelde yer alan değişkenleri göstermektedir. En yüksek R^2 istatistikleri 0.941 ve 0.840 ile sırasıyla NO ve NO₂ için bulunmuştur. Ozon için $R^2 = 0.545$ istatistiği ile TNMHC için $R^2 = 0.507$ istatistiği nispeten daha küçük bulunmuştur. Ancak eksik verilerin hesaplanmasında yeterli istatistiksel öneme sahiptir. Kirlilik parametrelerinin eksik verilerinin tamamlanmadan önce ve sonrası ortalamaları Tablo 7.3'de sunulmuştur.

Tablo 7.2. Eksik Verilerin Regresyonla Hesaplanması

Parametre	Regresyon denklemindeki bağımsız değişkenler	R ² istatistiği
O ₃	O ₃ – Kadıköy, rüzgar	545
NO	NO Alibeyköy, NO Kadıköy	941
NO ₂	NO Ümraniye, NO ₂ Kadıköy, NO ₂ Esenler, Güneş Radyasyonu	840
HC	NO ₂ – Alibeyköy, NO ₂ – Ümraniye, NO- Esenler, Güneş Radyasyonu	507
	Esenler	

Tablo 7.3. Eksik Verilerin Tamamlanmasından Öncesi ve Sonrası Ortalamaları

Parametre	İki saatlik ortalamalar (ppb)		Ölçüm istasyonu
	Önce	Sonra	
O ₃	8.93	8.90	Saraçhane
NO	28.30	28.23	Esenler
NO ₂	23.81	23.30	Esenler
TNMHC	261.24	255.47	Esenler

7.2.2. Meteorolojik Veriler

Rüzgar hızı, güneş radyasyonu, sıcaklık, bağıl nem ve yağıştan oluşan meteorolojik veriler İstanbul Göztepe Meteoroloji Bölge Müdürlüğünden temin edilmiştir. Rüzgar hızı, güneş radyasyonu ve sıcaklık verilerinin her gün için saatlik ortalama değerlerine ulaşılmış ancak kirlilik parametrelerinde olduğu gibi modele baz alınan 00.07⁰⁰ – 16⁰⁰ saatleri arasında iki saatlik ortalama değerler kullanılmıştır. Bu meteorolojik veriler de kirlilik verilerinde olduğu gibi bir gün için beş ölçüm değeriyle modele dahil edilmiştir.

Yağış verileri olarak çalışma döneminde yağışın olduğu günlerdeki 24 saatlik ortalama değerleri o günün günlük ortalama yağış miktarı gün içerisindeki beş zaman periyodu için aynı alınarak kullanılmıştır. Bu seçim, yağışın, kirliticileri yıkayarak temizleme etkisinin hem gündüz – hem de gece mevcut olması nedeniyle öngörülmüştür.

Bağıl nem ölçümlerinin 21⁰⁰- 7⁰⁰, 7⁰⁰-14⁰⁰, 14⁰⁰-21⁰⁰ saatleri arasındaki 8 saatlik ortalama değerlerine ulaşılabilmiştir. Bu verilerden saat 14⁰⁰ deki ortalamalar model çalışmasının zaman aralığını (7⁰⁰-16⁰⁰ saatleri) hemen hemen

kapsadığı için saat 7⁰⁰-14⁰⁰'deki ortalamalar tüm zaman aralıkları için aynen alınmıştır.

Tüm meteorolojik veriler çalışma döneminde hemen hemen eksiksiz olduğundan, veri tamamlama çalışmasına gerek duyulmamıştır. Özet veri bilgileri Tablo 7.4. sunulmuştur.

Tablo 7.4. Stepwise regresyon analizinde değerlendirilecek değişkenler

Değişken	Kaynak	Açıklama	Birim
O ₃	Saraçhane	Bir günde beş zaman periyodu için 2 saatlik ortalamalar	ppb
NO	Esenler	//	ppb
NO ₂	Esenler	//	ppb
NMHC	Esenler	//	ppb
Rüzgar hızı	Göztepe	//	Km/saat
Güneş radyasyonu	Göztepe	//	Cal/cm ²
Sıcaklık	Göztepe	//	°C
Bağıl nem	Göztepe	7 ⁰⁰ -14 saatleri arası 8 saatlik ortalamalar o günün 5 zaman periyodu için aynen kullanıldı.	%
Yağış	Göztepe	Yağışlı günlerde 24 saatlik ortalamalar beş zaman periyodu için aynen kullanıldı.	mm

8. REGRESYON MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Regresyon analizi, herhangi bir değişkenin (bağımlı değişken), bir veya birden fazla değişkenle (bağımsız – açıklayıcı değişken) arasındaki ilişkinin matematiksel bir fonksiyon şeklinde yazılmasıdır. Bu denklem yardımıyla bağımsız değişkenlerin çeşitli değerlerine karşılık, bağımlı değişkenin alacağı değer tahmin edilir. Bağımlı değişkeni etkileyen bağımsız değişkenlerin saptanmasında temel amaç bağımlı değişken üzerinde geliştirilecek politikalarda hangi değişkenlerin önem kazandığını ortaya çıkarmaktır.

Hava kirliliği çalışmalarında daha önce de değinildiği gibi regresyon analizi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bağımlı değişkeni etkileyen bağımsız değişkenlerin ne kadar önemli olduklarını ve ne yönde tesir ettiklerini gösteren regresyon parametrelerinin ($\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$) en yaygın hesaplanma yöntemi ise en küçük kareler yöntemidir. Bu çalışmada en küçük kareler yöntemiyle lineer regresyon analizi, İstanbul kenti için ozon oluşumuna etkili olan değişken parametreleri belirlemek, etkilerin yönünü saptamak amacıyla tercih edilmiş ve kullanılmıştır.

8.1. Doğrusal Regresyon ve En küçük Kareler Metodu

Çoklu bir doğrusal regresyonun genel denklemi şöyle yazılır [169],

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_{ij} + \epsilon_i \quad \text{veya}$$

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_k X_{ik} + \epsilon_i$$

şeklinde ifade edilir [169].

Burada $i = 1, \dots, n$ $k > 1$ bağımsız değişken sayısı, X_i bağımsız değişken, n örnek boyutu, β_0 sabit, β_j regresyon katsayıları ve ϵ_i hata terimidir. Böyle bir regresyon denkleminde β_j ve ϵ_i terimleri bilinmez ancak hesap edilirler.

β_0 doğrusal regresyon sabiti, tüm X_i bağımsız değişkenlerinin sıfıra eşit olduğunda Y_i , bağımlı değişkenin alacağı değeri gösterir. β_j regresyon katsayıları X_i bağımsız değişkenindeki bir birimlik değişiminin bağımlı değişkende ne

kadarlık bir değişme oluşturacağını gösterir. β_i 'lerin hesapla bulunan değerinin işareti X_i ile Y_i arasındaki ilişkinin yönünü gösterir. Her iki değişkende birlikte artıyor veya azalıyor ise β 'nin işareti pozitif (+), değişkenlerden biri artarken diğeri azalıyor ise β 'nin işareti negatif (-) olacaktır. β 'nin sıfır olması ise X_i ile Y_i arasında bir ilişki olmadığını göstermektedir.

Regresyon denkleminde ε_i ile gösterilen terim hata (residual) terimidir. $\varepsilon = (Y - Y')$ 'dir ve Y' bağımlı değişkenin tahmin edilen değerini gösterir. ε_i hata terimlerini meydana çıkaran sebepler, modele alınmayan bağımsız değişkenler ve modelin kalıbının yanlış seçilmesidir. Fotokimyasal ozon oluşumu konusunda yeterli literatür olduğundan ve oluşum mekanizması iyi bilindiğinden ε_i hata teriminin, bu yönü önemli bir problem olmamaktadır. Ancak ε_i hata terimlerinin aşağıda belirtilen diğer kabulleri yerine getirmesi önemlidir.

Regresyon modeliyle doğru tahminler yapmak için bazı varsayımlar yapılmaktadır. Doğrusal regresyon modeli tahminlerinde en küçük kareler yönteminin varsayımları şöyle özetlenir.

- 1. Bağımsız değişkenler hata terimi ε_i ile ilişkili olmayıp, stokastik değildir ve hatasız ölçülmüştür.** Bağımlı değişken Y_i , bağımsız değişken X_i lere belirli bir ölçüde bağımlıdır. Y değişkeni rastgele X_i değişkenleri ise araştırmacı tarafından belirlenmiş değerlerdir. Yani bağımsız değişken stokastik değildir ε_i hata terimleriyle ilişkisi olmamalıdır. Bilindiği gibi ε_i modele dahil edilmeyen diğer bağımsız X değişkenlerinin etkisini de temsil etmektedir. Şayet X ile ε arasında ilişki varsa, her birinin Y bağımlı değişkeni üzerindeki etkisini ferdi olarak belirlemek mümkün değildir. X_i ile ε_i arasındaki ilişki olmaması X 'in stokastik bir değişken olmamasını gerektirir. Bu varsayım meteorolojik veriler ve diğer kirletici verilerinin müdahalesiz gözlem yoluyla elde edilmesi nedeniyle sağlanmış olmaktadır.

2. ε_i hata terimlerinin ortalamasının sıfır olması: Hata terimlerinin modele alınma nedenleri çeşitli hataların etkilerini modelde dikkate alabilmektedir. Bazı bağımsız değişkenlerin modele alınamaması, modelin matematiksel biçiminin yanlış seçilmiş olması, değişkenlerdeki ölçme hataları gibi sebeplerin, hata terimiyle modelde tolere edilmesi gerekmektedir. Bu hata oluşturan durumlar ε_i 'nin artı değer alabileceği gibi eksi değerler alabileceğini de gösterir. Modele dahil edilmeyen değişkenin etkisi bazen Y tahmin değerini gözlenebilecek olan değerinden daha büyük bazen de daha küçük değerli yapabilecektir. Yani genelde sürekli olarak artış yönünde veya sürekli olarak azalış yönünde sapmalar beklenmeyecektir. Bu da ε_i hata terimlerinin stokastik olduğunu yani tesadüfi olduğunu gösterir. İşte ε_i 'nin bu özelliğinden hareketle beklenen değerinin ortalamasının sıfır olduğu varsayımı yapılmaktadır.

3. Hata terimi ε_i normal dağılımlıdır: En küçük kareler yöntemi tahminleyicilerinin ihtimal dağılımları, ε_i 'nin ihtimal dağılımı hakkında yapılan varsayıma bağlıdır. Bu sebepten β tahminlerinin geçerliliği konusunda bir istatistiksel test uygulamak gerektiğinde (t, F testi gibi) dağılımlarının normal olması gerekir. Bu da ε_i 'nin dağılımının normal olmasını gerektirir. İstatistik analizlerinde kullanılan teorik ihtimal dağılımlarından en önemlisi normal dağılımdır. Normal dağılımın eğrisi bir çan şeklinde olup, absiste X ve ordinatta Y yer alır. Absiste ortalamaya ait noktadan çıkarılan dikin ordinata göre iki tarafı tam bir simetri arzeder. Normal dağılım eğrileri X gözlenen değerleri yerine bunların ortalamadan sapmalarının $(X - \bar{X})$ alınıp standart sapma (s) cinsinden ifade edilmesiyle bulunur. Normal eğri altında kalan alanın tamamı 1'e ortalamanın iki yanında kalan alanların herbiri 0.5'e eşittir. Ayrıca normal eğri altındaki alanın;

% 68'i $\bar{X} + s$
 % 95'i $\bar{X} + 2s$
 % 99.7'si $\bar{X} + 3s$ \bar{X} : X gözlem değerlerinin ortalaması, S: standart sapma

değerleri arasında kalmaktadır. E_i hata terimlerinin normal dağılım göstermeleri için ε_i değerlerinin yukarıdaki sınırlar aralığında kalması gerekmektedir.

4. ε_i hata terimleri arasında ilişki yoktur (otokorelasyon yoktur): Bu varsayım ε hata terimlerinin serisel korelasyonlu ve otokorelasyonlu olmaması anlamına gelmektedir. Böylece, ε 'nun herhangi bir ε_i değeri kendisinden önceki ε_j değeri ile bağımlı değildir. Hava kirliliği uygulamalarında zaman serileri verileri kullanıldığında (meteorolojik veriler) ε 'lerin otokorelasyonlu olma tehlikesi vardır [164]. ε_i 'lerin otokorelasyonlu olup olmadıkları Durbin – Watbon testi ile tahmin edilebilmektedir.

5.Hata terimi ε_i 'nin varyansı eşittir (eşit varyanslılık): Her X_i değeri için hata terimi ε_i 'nin varyansı (ortalamadan sapmaları) belli bir değere eşit olmalıdır. Eşit varyanslılığın olmaması durumunda (farklı varyanslılık) en küçük kareler yöntemi uygun sonuçlar vermeyecektir ve tahmin modeli sağlıklı tahmin yapamayacaktır. Hava kirlenici konsantrasyonları birbirleriyle güçlü ilişki gösterdiğinden ve meteorolojik veriler 24 saatlik kısa dönemlerde pek çok faktörlerden etkilenebildiği için tam bir rastgele değişken özelliği gösteremediğinden farklı varyanslılık durumu ile karşılaşılabilmesi mümkündür. Bu yüzden eşit varyanslılığın sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesi gereklidir.

6. Bağımsız değişkenler arasında ilişki yoktur: Birden fazla bağımsız değişkeni olan regresyon modellerinde bu kabule göre; bağımsız değişkenler arasında doğrusal bağıntı olmaması gerekmektedir. Bağımsız değişkenler arasındaki ikili korelasyon 1'e yaklaştıkça

kuvvetli çoklu doğrusal bağlantıdan söz edilebilir. Çoklu bir modelde iki bağımsız değişken arasındaki ilişkinin derecesini gösteren korelasyon katsayısı 0.80'den büyük değerli ise çoklu doğrusal bağlantı önemli bir problem arz eder. Bu durumda regresyon katsayılarının (β_0, β_1, \dots) standart hata değerleri büyüyecek ve dolayısıyla bu katsayılar tam ve doğru tahmin edilemeyecektir.

Çoklu doğrusal modeller, Y bağımlı değişkeni ile X_{ij} bağımsız değişkenler arasında doğrusal bir ilişkinin varlığı üzerine kurulur. Ancak gerçekte ilişkiler her zaman doğrusal değildir. Pek çok ilişki doğrusal olmayan fonksiyonlarla ifade edilmektedir. Ozon oluşum prosesi düşünüldüğünde pek çok faktörün doğrusal bir şekilde etkisinin olmadığı görülmektedir. Böyle durumlarda yine de ilişkilerin modellenmesinde uygun dönüşümler kullanılarak doğrusal regresyon modelleri kullanılabilir. Modele dahil edilecek bağımlı ve/veya bağımsız değişkenler arasındaki ilişki uygun dönüşümler yapılarak doğrusal hale getirilir [169].

Yukarıda söz edilen kabuller en ideal ve en yeterli bir modelin kurulması için sağlanması gereken koşullardır. Pratikte, bazı sınırlayıcı şartlar altında en küçük kareler yönteminin gerektiği kabuller, modelin geçerliliğinde önemli bir sorun oluşturmayacak şekilde esnetilebilir. Model ile yapılan tahminin, konu ile ilgili stratejilerin belirlenmesinde yeterli olması modelin uygulanabilir olması anlamına gelmektedir.

8.2. Model Parametrelerinin (değişkenlerin) Analizi

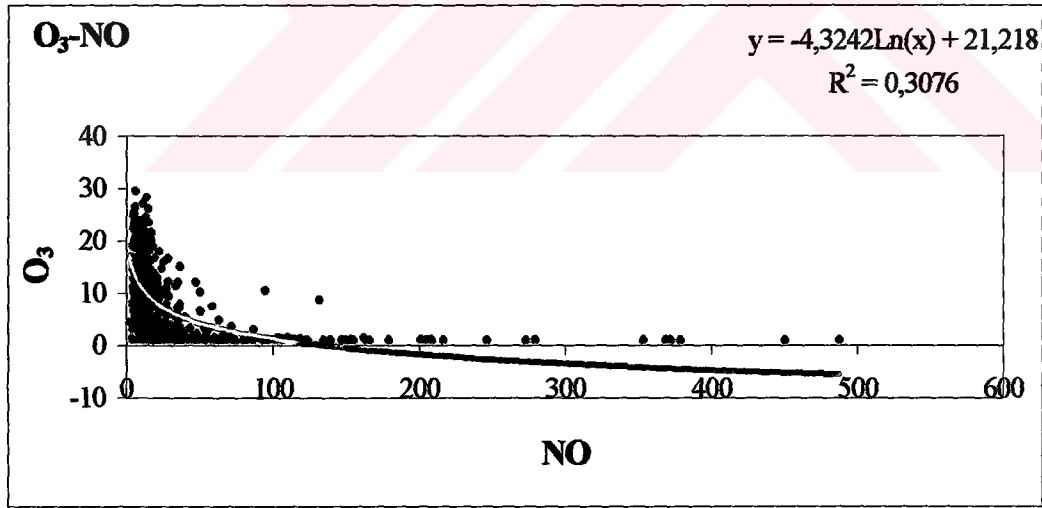
NO

Denklem [7.2]'de oluşan O_3 , denklem [7.3]'deki gibi NO ile reaksiyona girerek O_3 tüketirken, NO_2 oluşturarak yeniden O_3 oluşumunu başlatabilecektir. Ayrıca NO, HC ile reaksiyon vererek O_3 oluşumuna katkıda bulunabilmektedir. O_3 , NO, NO_2 arasındaki durgun koşul ilişkisi [3];

$$[O_3] = \frac{J_{5.1} [NO_2]}{J_{5.3} [NO]}$$

ifadesi ile tanımlandığına göre $O_3 - NO$ arasındaki ilişkinin negatif yönde olması beklenir. Ancak ilişkinin lineer olması beklenmez.

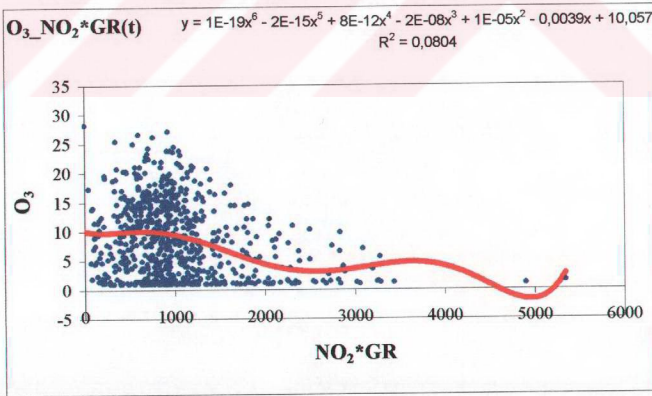
İstanbul kenti için ölçülen $O_3 - NO$ arasındaki ilişki Şekil 8.1' de gösterilmektedir. Modelde ilişkinin doğrusal hale getirilmesi için uygun dönüşüm yapılması gerekmektedir. Bu kapsamda doğrusal olmayan eksponansiyel, logaritmik, üstel, polinomial fonksiyon türleri denenerek en uygun dönüşüm araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda en uygun dönüşümün logaritmik olduğu Şekil 8.1'de sunulmuştur. Logaritmik ilişki belirlilik katsayısı $R^2 = 0.3076$ 'dır. Böylece geliştirilen O_3 tahmin modeline NO değişkeninin gözlenen değerlerinin doğal logaritması alınarak dahil edilmiştir.



Şekil 8.1. $O_3 - NO$ Dağılımını Veren en Uygun Dönüşüm Fonksiyonu

NO₂ Güneş Radyasyonu

NO₂ güneş radyasyonu varlığında, ozon ve diğer oksidant oluşumuyla sonuçlanan fotokimyasal smog prosesini başlatmaktadır. NO₂ Güneş Radyasyonu değişkenin regresyon katsayısının pozitif olması beklenir. Ortamda güneş radyasyonu ve NO₂ nin varlığı ya da artması O₃ üretimini de arttıracaktır [65,75]. Ölçülen O₃ ile NO₂ güneş radyasyonu (NO₂ GR(t)) değişkeninin ölçümlerden hesaplanan değerlerinin dağılım grafiği çizilmiştir. Doğrusal olmayan fonksiyon tipleri için determinasyon (belirlilik) katsayıları hesaplanarak uygun dönüşüm bulunmaya çalışılmıştır. Şekil. 8.2. O₃ bağımlı değişkeni ile NO₂ GR (t) bağımsız değişkeni arasındaki en uygun dönüşümün altıncı dereceden polinomial bir ilişki olabileceğini göstermektedir. $R^2 = 0.0804$ değeri nispeten düşük olmasına karşın bu değişkenin O₃ tahmin modelindeki önemi regresyon katsayısının bulunmasıyla ortaya çıkacaktır.

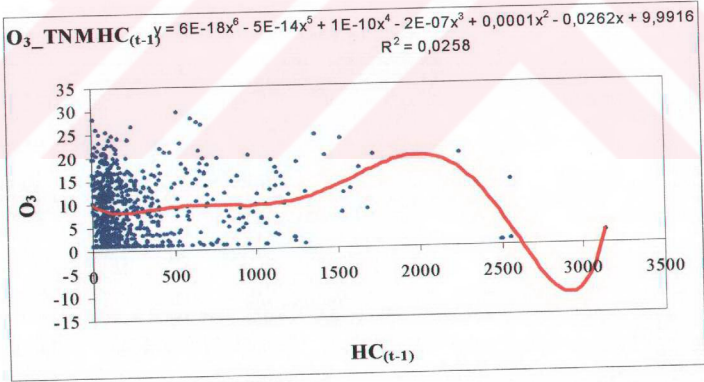


Şekil 8.2. O₃ ile NO₂*GR(t) Değişkeni Arasındaki İlişkiyi Veren en Uygun Regresyon Denklemi

TNMHC (t-1)

Nonmetan hidrokarbonların radikal oluşturarak O_3 oluşumuna katkısı daha önceki bölümlerde ifade edilmiştir. Toplam nonmetan hidrokarbonlar, reaktivikleri farklı hidrokarbonlardan oluşmaktadır [82-85,127,129,130]. Bu açıdan model geliştirilirken TNMHC'ların etkinliğinin daha az olması gerektiği düşünülerek bir önceki zaman periyodunun TNMHC değerleri kullanılmıştır.

O_3 – TNMHC_(t-1) ilişkisinin en uygun dönüşümü Şekil 8.3.'de gösterilen altıncı dereceden polinomial fonksiyon olacaktır. Düşük $R^2 = 0.0258$ değeri ileri seçimli regresyon modelindeki bu değişkenin katsayısının hesaplanmasından sonra kritize edilecektir.

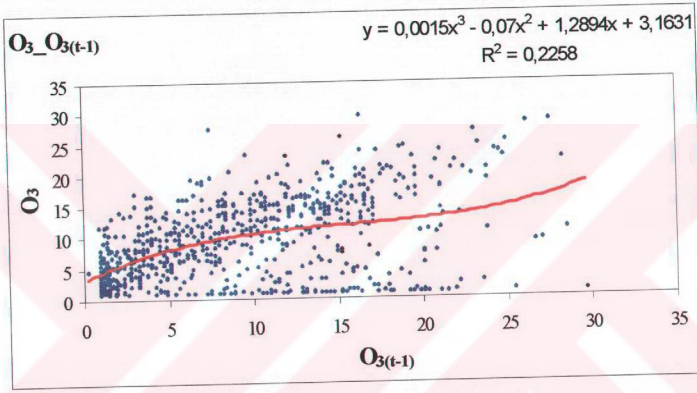


Şekil 8.3. O_3 – TNMHC Değişkeninin Altıncı Dereceden Polinomial İlişkisi

O_3 (t-1)

Bir önceki zaman periyodundaki (t-1) O_3 konsantrasyonunun t zamanındaki O_3 seviyesine etkisinin olabileceği bilinmektedir [78]. Bu etkiyi

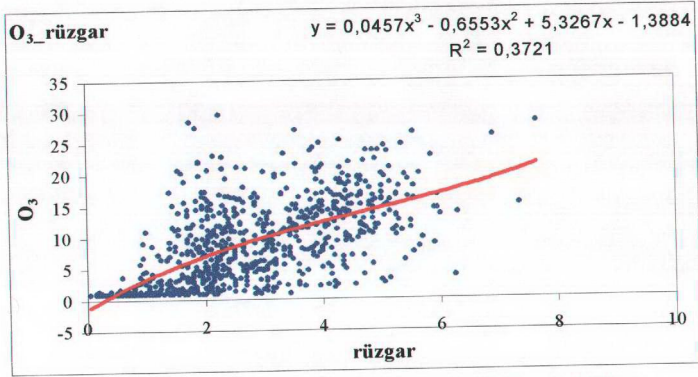
belirlemekte kullanılacak olan doğrusal regresyon modelinde $O_3 - O_3(t-1)$ ilişkisinin doğrusal olup olmadığının araştırılması gerekmektedir. $O_3 - O_3(t-1)$ grafiği (Şekil 8.4.) üçüncü dereceden polinomial bir dönüşümün en uygun olacağını göstermektedir. ($R^2 = 0.0258$).



Şekil 8.4. $O_3 - O_3(t-1)$ ilişkisinin Üçüncü Dereceden Polinomial en Uygun Eğrisi

Rüzgar Hızı

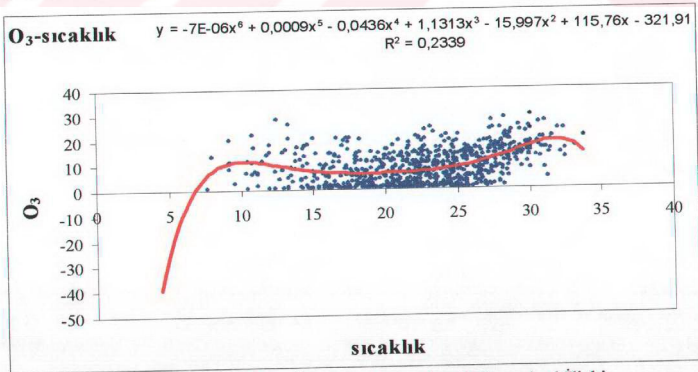
Rüzgar hızı kirleticilerin karışmasını ve seyrelmesini sağlar. Teorik bilgiler kirletici konsantrasyonu ile rüzgar hızının ters ilişkili olduğunu belirtmektedir [79]. Ancak çalışmamızda İstanbul için ölçülen O_3 ile rüzgar hızının armasıyla O_3 seviyesinin artması anlamına gelebilecek bir üçüncü dereceden polinomial fonksiyon ilişkisi gözlenmiştir. O_3 tahmin modelinde rüzgar hızı için hesaplanacak belirlilik katsayısıyla bu ilişki yeniden yorumlanmıştır. Şekil 8.5. O_3 ile rüzgar hızı arasındaki polinomial ilişkinin fonksiyonel ifadesinin $R^2 = 0.3721$ mertebesinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.5. O₃ -Rüzgar Hızı İlişkisinin Üçüncü Dereceden Polinomial Eğrisi.

Sıcaklık

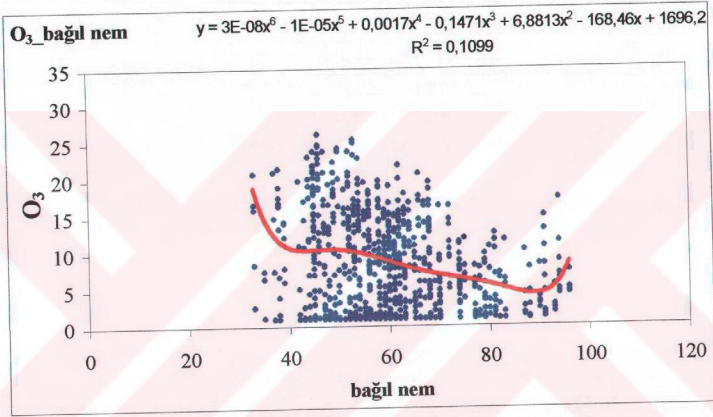
Sıcaklık ozon tahmin modelleri için en güçlü etkiye sahip meteorolojik değişkenlerden biridir. Bunun sebebi, fotokimyasal reaksiyonların sıcaklığa oldukça duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek hava sıcaklıkları O₃ üretimi ve birikimini kolaylaştıran açık, güneşli gökyüzü, durgun sirkülasyonlu hava şartlarıyla ilişkilidir [98,126]. O₃ ile sıcaklık arasındaki ilişki bu çalışmada da güçlü çıkmıştır. O₃ sıcaklık dağılımının fonksiyonu $R^2 = 0,2339$ değeri ile üçüncü dereceden polinomial olarak bulunmuştur.



Şekil 8.6. O₃ -Sıcaklık Arasındaki Üçüncü Dereceden Polinomial İlişki

Bağıl Nem

Bağıl nem ozon tahmin modellerinde etkili bir tahminleyicidir. Ozon seviyesinin yüksek olduğu günlerde bağıl nemin düşük olduğu rapor edilmiştir [79]. Ozon seviyesiyle bağıl nem ters ilişkilidir.



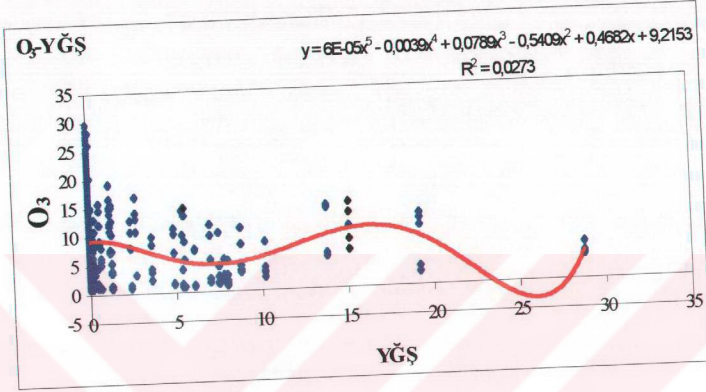
Şekil 8.7. O₃ -Bağıl Nem Değişkeninin Altıncı Dereceden Polinomial İlişkisi.

Yağış

Yağış pek çok nedenlerle ozon seviyesinde azalmalara sebep olmaktadır. En önemli faktör havadan O₃ ve O₃ öncülerini yıkaması veya reaktif olmayan bileşiklere dönüştürmesidir. Bu yüzden yağmur gün içerisinde kısa bir süre yağsa bile O₃ üzerine ıslak yıkamanın etkisi maksimum olur [74]. Yağmur ayrıca bulutluluğun ve atmosferik kirleticilerin seyrelmesine ve karışımına neden olan taşınım aktivitesinin artmasıyla da ilişkilidir.

Çalışma döneminde yağışlı günlerde saatlik yağış değerlerine ulaşamadığı için 24 saatlik ortalama yağış değerleri regresyon analizinde her bir zaman periyodu için aynen kullanılmıştır.

O_3 - yağış grafiğinde ilişkinin en uygun altıncı dereceden polinomial fonksiyonla belirlendiği görülmektedir (Şekil 8.8).



Şekil 8.8. O_3 -Yağış İlişkisinin 6. Dereceden Polinomial Fonksiyonu.

8.3. O_3 Tahmini için Çoklu Doğrusal Regresyon Modeli

Bir önceki bölümde çoklu bir ozon tahmin modelinin geliştirilmesinde, yardımcı olabilecek önemli değişkenlerin analizi ve uygun fonksiyonel dönüşümler anlatılmıştır. Ozon oluşumuyla ilgili fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkilerinin basitleştirilmiş ifadelerini içeren sonuç modeli için kullanılacak değişkenler, birimleri, zaman aralıkları, ulaşılabilen ölçüm sayıları, değişkenleri tanımlayan kısaltmalar Tablo 8.1'de özetlenmiştir. Verilerin belirlenmesinden sonraki diğer aşama O_3 tahmininin yeterli seviyede yapılabildiği regresyon modeli denklemini ve denklem parametrelerini hesaplamak olacaktır. Kurulan modelin amacına göre yeterliliği ayrıca test edilecektir.

Tablo 8.1 Stepwise Regresyon Analizinde Kullanılan Tahmin Edici Değişkenlerin Tanımı

Değişken	Modeldeki ifadesi	Birim	Ölçüm zaman aralığı	Ulaşılabilen Ölçüm Sayısı	Uygulanan Dönüşüm	Dönüşümün R ² istatistiği
O ₃	O ₃ (t)	ppb	2 saatlik ortalama	797	Logaritmik	
NO	NO (t)	ppb	2 saatlik ortalama	783	Doğal Log.	.3076
NO ₂ * Güneş Rad.	NO ₂ GR(t)	NO ₂ -ppb GR – Cal/cm ²	2 saatlik ortalama	766	6. Dereceden polinomial	.0804
Toplam nonmetan hidrokarbon	NMHC(t-1)	ppb –C	2 saatlik ortalama	732	6. Dereceden polinomial	.0258
Bir önceki zaman aralığındaki O ₃	O ₃ (t-1)	ppb	2 saatlik ortalama	797	3. Dereceden polinomial	.2258
Rüzgar Hızı	RH(t)	km/saat	2 saatlik ortalama	899	3. Dereceden polinomial	.3036
Sıcaklık	SCK (t)	°C	2 saatlik ortalama	909	6. Dereceden polinomial	.2339
Bağıl Nem	BNEM (t)	%	7 ⁰⁰ -14 ⁰⁰ saatleri ortalaması	905	6. Dereceden polinomial	.1099
Yağış	YĞŞ (t)	mm	24 saatlik ortalama	915	5. Dereceden polinomial	.2730

8.3.1. Modelin Amacı

Bir tahmin modelinin amacı aşağıdaki koşullara bağlı olarak çoklu determinasyon katsayısı (R²) maksimize etmektir.

- En az 0.05 seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı regresyon katsayılarına sahip tahminleyici değişkenler kullanılmalıdır. Bu koşul modele anlamlı ve güçlü katkı yapan değişkenlerin dahil edilmesini ve etkisi önemsiz değişkenlerin azaltılmasını sağlamaktadır.
- Eğer gerekli ise bağımlı ve bağımsız değişkenlerin en küçük kareler yöntemine uygun koşullarda dönüşümünün yapılması gerekir.
- Mümkün olduğunca gecikmeli değişkenlerin (O₃(t-1) gibi) kullanımından kaçınılmalıdır. Gecikmeli değişkenler R² istatistiğini

yanıltıcı olarak arttırabilmektedir. Hata terimleri arasındaki otokorasyonu arttırabilmektedir. Ancak hava kirliliği çalışmalarında bu tip gecikmeli değerlerin önemi büyüktür. Modelin kabulleri tartışılırken gecikmeli değerlerin otokorelasyona sebep olup olmadıkları kontrol edilmelidir.

8.3.2. Adım Adım (Stepwise) Regresyon Tekniği

Regresyon modellerinde en uygun açıklayıcı değişkene yer vermek, önemsiz değişkenlerden modeli elimine etmek modelin performansında önemli etkiye sahiptir. Bu amaçla regresyon modellerinde adım adım (stepwise) regresyon yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır. Yöntemde bağımlı değişkenle pozitif veya negatif en güçlü korelasyona sahip değişkenler modele katılır ve modelden değişkenler çıkarılmadan önce test edilir. Böylece modele en güçlü katkıyı yapacak değişkenlerin hepsi alınırken, önemsiz değişkenler otomatik olarak elimine edilir [170].

Stepwise yöntemi geriye doğru seçim ile ileriye doğru seçimin kombine edildiği bir tekniktir. Öncelikle bağımlı değişkenle en yüksek korelasyona sahip bağımsız değişken seçilir ve bu değişkenle regresyon denklemi hesaplanır. Kısmi F testi (veya t testi) varyanstaki düşüşün önemini kontrol etmek ve kural dışına çıkışın olup olmadığını belirlemek için uygulanır. Test sonucunda ilave edilen değişkenin regresyon katsayısı kabul edilebilir ise değişken modelde kalır. Sonra diğer değişkenler için kısmi korelasyon katsayıları hesaplanır ve en büyük korelasyona sahip diğer bir değişken regresyon modeline ilave edilir. Tam bu noktada ileri doğru seçim prosesinin ilk denemesi tamamlanmış olur. Bu iki değişkenli tüm regresyon denkleminin anlamlılığı ve R^2 'deki iyileşme kontrol edilir. F testi bu sefer bu iki değişken için yapılır. Eğer ilk modele alınan değişken bu F testine göre artık anlamlı değilse regresyondan çıkarılır. Bu adım geriye doğru seçimin özelliğini gösterir. Proses yeni bir değişkenin modele ilavesi ve önceki giren değişkenlerin anlamlılığı için F Testinin yapılmasıyla devam eder. Test edilmiş tüm değişkenler anlamlı bir katkı yapmıyorsa modelden çıkarılır ve aday değişkenler havuzuna tekrar döndülür. Sonunda artık regresyon denkleminde

çıkarılabilecek değişken ve eklenebilecek aday değişken kalmadığında proses tamamlanır.

8.3.3. Bağımlı Değişkenin Dönüştürülmesi

Bağımlı değişken dönüşümü regresyon modellerinde hata terimlerinin normal olmayan dağılımlarını, sabit olmayan varyans problemini önlemek ve bağımlı değişkenle bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi basitleştirerek model R^2 'sinin daha yüksek bulunması amacıyla gerektiğinde kullanılabilir.

Bu çalışmada R^2 'nin maksimum edilmesi amacıyla bağımlı değişken için farklı dönüşümler denenmiş ve en uygun dönüşümün logaritmik dönüşüm olduğu bulunmuştur. Logaritmik dönüşümün uygulanmasıyla regresyon denklem;

$$\text{Log } Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j X_{ij} + \varepsilon_i$$

şeklini almıştır. Buradan hesaplanacak Y_i değerlerinin (O_3) antilogaritması alınarak O_3 (t) tahmin değerlerine ulaşılabilecektir.

9. MODEL SONUÇLARI VE KALİBRASYONU

Bu bölümde İstanbul kenti ozon oluşumuyla ilgili hava kalitesi modelinin sonuçları ve kalibrasyonunda kullanılan istatistiksel prosedür tartışılmıştır. Modelin kalibrasyonu, ayrı ayrı katsayıların hesaplanması ve modelin yeterliliğinin belirlenmesinde değişik geçerlilik testlerinin gerçekleştirilmesiyle yapılmıştır. Modelin yeterliliği, bağımlı değişken konsantrasyonunun (O_3) gözlem verilerine göre tahmin kabiliyetinin ortaya konulması yanında, tüm model terimlerinin istatistiksel sorgulanmasıyla da belirlenmiştir.

İstanbul kenti O_3 tahmin modelinin kalibrasyonu ve sonuçların değerlendirilmesinde aşağıda açıklanan yöntemler uygulanmıştır.

- En küçük kareler yöntemi çoklu doğrusal regresyon analizi ve tamamlanmış veriler kullanılarak O_3 tahmin denklemi elde edilmiştir. Elde edilen tahmin modeli eksik veriler kullanılarak kalibre edilmiş, sonuçlar karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Böylece Tüm model ve ayrı ayrı model katsayıları elde edilmiştir. Mümkün olabilecek aykırılıkların belirlenmesi amacıyla ayrıca hataların analizleri yapılmıştır.
- Hata analizinden sonra aykırı değerler belirlenerek veri setinden elimine edilmişlerdir. Bu durum için tüm model ve tek tek katsayılar yeniden elde edilerek, regresyon analizi kabüllerinin (hataların bağımsız olması, ortalamalarının sıfır, sabit varyanslı ve normal dağılımlı olması) testleri yapılmıştır. Ayrıca bağımsız değişkenler arasında çoklu doğrusal bağlantının ve hata terimlerinin otokorelasyonunun olup olmadığının belirlenmesi amacıyla Durbin Watson istatistiği uygulanmıştır.
- Kalibre edilmiş model daha sonra farklı günler için O_3 konsantrasyonunun tahmininde kullanılarak, O_3 gözlem değerleri ile

kurulan modelden hesaplanan tahmin değerleri her ay için grafiğe aktarılarak yorumlanmıştır.

9.1. Tamamlanmış Verilerle Kurulan Modelin Kalibrasyonu

Çalışmada İstanbul kenti yaz dönemi O₃ tahmin modelinin matematiksel ifadesi, bağımlı değişken dönüşümüyle,

$$\text{Log } O_3(t) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{NO}_2(t) \text{ G.R.}(t) + \beta_2 \text{NO}(t) + \beta_3 \cdot \text{TNMH}(t-1) \\ + \beta_4 \cdot O_3(t-1) + \beta_5 \cdot \text{RH}(t) + \beta_6 \text{SCK}(t) + \beta_7 \cdot \text{BNEM}(t) + \beta_8 \cdot \text{YĞŞ}(t)$$

şeklinde kurulmuştur. Söz konusu Regresyon denklemi bir sabit, sekiz regresyon katsayısı ve sekiz bağımsız (açıklayıcı) değişken içermektedir. Log(O₃(t)) ozon tahmin değerinin logaritması, β₀ sabit, β₁- β₈ regresyon katsayıları ve NO₂(t) GR(t) gibi gösterimler ise değişkenlerin modeldeki ifadesidir.

Model ile ilgili istatistiksel parametrelerin testleri Spss 8.0 istatistik paket programı kullanılarak hesap edilmiştir [170,171]. Modelin istatistiği; R² (çoklu determinasyon katsayısı), tahminin standart hatası ve F – istatistiğini içermektedir. Aynı ayrı katsayıların istatistiği ise katsayıların standart hatasını, beta ağırlıklarını ve t istatistiğini içermektedir. Bunların kısaca açıklamaları aşağıda sunulmuştur [169,172].

R² (Çoklu belirlilik katsayısı)

Çoklu belirlilik katsayısı regresyon modeliyle tüm bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkendeki değişimlerin % kaçının açıklanabildiğini gösterir. R² = 1 ise regresyon denklemi Y'deki değişimlerin % 100'ünü açıklayabiliyor demektir. Uygulamalarda R² değeri 1'e yaklaştıkça modelin matematiksel şeklinin isabetli seçildiğine karar verilir.

Tahminin standart hatası

Tahminin standart hatası regresyon doğrusu etrafındaki dağılımın ölçüsüdür. Regresyonda tahmin hataları gözlem sonucu ile elde edilen Yi değerleri ile regresyon denkleminde hesaplanan tahmini Yi'ler arasındaki fark

veya sapmalardır. Tahmini standart hata ne kadar düşük ise tahminler o kadar doğrudur.

F – İstatistiği

F istatistiği bağımlı değişken ile tüm bağımsız değişkenler arasında ilişki olmadığı anlamına gelen tüm regresyon katsayılarının ($\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$) sıfır olduğu hipotezini test etmek için kullanılır.

F istatistiği;

$$F = \frac{R^2 / k - 1}{1 - R^2 / n - k} \quad k; \text{değişken } n; \text{örnek sayısı.}$$

formülüyle hesaplanabilir. R^2 arttıkça F değeri de artmaktadır. F istatistiği ne kadar büyük olursa, regresyon denkleminin anlamlılığı da o kadar yüksek olmaktadır.

Katsayıların standart hatası

Katsayıların standart hatası hesaplanan katsayıların güvenilirliğinin veya doğruluğunun bir ölçüsüdür. Standart hatalar ne kadar küçük olursa katsayıların güvenilirliği o kadar artar.

Beta ağırlıkları

Beta ağırlıkları bağımsız değişkenin standart sapmasındaki bir birimlik değişmeye karşılık bağımlı değişkenin standart sapmasındaki değişimin ifadesidir. Bağımsız değişkenin hesaplanan katsayısıyla onun standart sapmasının çarpımının, bağımlı değişkenin standart sapmasına bölünmesiyle elde edilir. Bu itibarla beta ağırlığı büyük olan bağımsız değişkenin, bağımlı değişken üzerindeki katkısının büyük olduğu sonucuna varılır.

t – İstatistiği

t istatistiği tek tek regresyon katsayılarının sıfıra eşit olduğu hipotezini test etmek için kullanılır. Hesaplanan katsayının kendi standart hatasına bölünmesiyle

elde edilir. t istatistiği ne kadar büyük olursa o katsayının istatistiksel anlamlılığı da o kadar büyük olur.

9.2. Kalibrasyon Sonuçları

Bölüm 6 da formüle edilen ozon tahmin modeli toplam 573 veri ile Spss istatistik paket programı kullanılarak çoklu regresyon analizi adım adım seçim (stepwise) metoduyla çalıştırılmıştır.

Bu istatistiksel analiz sırasında ($O_3(t)$) bağımlı değişkenine ait iki adet outlier (aykırı) veri belirlenerek (0.15 ve 1.04) bu değerler elimine edilmiştir. Sonuçta 571 veri seti ile analiz tekrarlanmış ve sonuç regresyon denkleminin belirlilik katsayısı (R^2) 0.715 olarak bulunmuştur.

Son regresyon denklemi için kalibrasyon sonuçları Tablo 9.1.'de sunulmuştur. Tablo 9.1. ölçüm sayısı (N), R^2 , tahminin standart hatası ve F istatistiğini içeren denklem istatistikleriyle; katsayıların tahmini değerlerini, Beta sayısını, standart hatayı t istatistiğini içeren denklem katsayısı istatistiklerini göstermektedir. Ayrıca Tablo 9.1 model değişkenlerinin tanımlayıcı istatistiklerini de vermektedir. Buna göre ozon tahmin denklemi:

$$\begin{aligned} \text{Log } O_3(t) = & \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{Ln}(NO(t)) + \beta_2 \cdot RH(t) + \beta_3 \cdot BNEM(t) + \beta_4 \cdot (RH(t))^3 \\ & + \beta_5 SCK(t) + \beta_6 (SCK(t))^6 + \beta_7 (YGS(t))^3 + \beta_8 \cdot (O_3(t-1))^2 + \\ & \beta_9 \cdot (O_3(t-1))^3 + \beta_{10} \cdot NO_2(t) G.R.(t) + \beta_{11} \cdot TNMHC(t-1). \end{aligned}$$

şeklini almıştır. Katsayı değerleri Tablo 9.1'de verilmiştir.

Tablo 9.1. Ozon Tahmin Denklemleri İstatistikleri

Denklemler İstatistikleri							
N	R	R ²	Standart Hata	F-İstatistiği	Anlamlılık		
571	0.84	0.715	0.2297	127.266	0.000		
Katsayı İstatistikleri*							
Model	Modeldeki ifadesi	Katsayı değerleri	Standart hata	Beta	t istatistiği	Anlamlılık	
β_0	Sabit	1,715	0,153		11,235	0,000	
β_1	$\ln\text{NO}_{(t)}$	$\ln\text{NO}_{(t)}$	-0,277	0,019	-0,544	-14,703	0,000
β_2	Rüzgar hızı	RH	$8,450 \cdot 10^{-2}$	0,010	0,958	8,531	0,000
β_3	Nem	BNEM	$-8,749 \cdot 10^{-3}$	0,001	-0,262	-9,234	0,000
β_4	Rüzgar Hızı ³	RH ³	$-2,302 \cdot 10^{-3}$	0,000	-0,573	-5,322	0,000
β_5	Sıcaklık	SCK	$-1,991 \cdot 10^{-2}$	0,004	-0,220	-4,586	0,000
β_6	Sıcaklık ⁶	SCK ⁶	$3,148 \cdot 10^{-10}$	0,000	0,155	3,215	0,001
β_7	Yağış ³	Yaş ³	$1,191 \cdot 10^{-5}$	0,000	0,063	2,663	0,008
β_8	$O_3(t-1)^2$	$O_3(t-1)^2$	$2,483 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,749	7,159	0,000
β_9	$O_3(t-1)^3$	$O_3(t-1)^3$	$-1,048 \cdot 10^{-4}$	0,000	-0,665	-6,618	0,000
β_{10}	$\text{NO}_{2(t)}\text{GR}_{(t)}$	$\text{NO}_{2(t)}\text{GR}_{(t)}$	$8,729 \cdot 10^{-5}$	0,000	0,132	4,175	0,000
β_{11}	$\text{TNMHC}_{(t-1)}$	$\text{TNMHC}_{(t-1)}$	$7,677 \cdot 10^{-5}$	0,000	0,062	2,818	0,005

* Bağımlı değişken: $\log(O_3(t-1))$

Tablo 9.1 Ozon ($\log O_3(t)$) denkleminin sonuçlarını göstermektedir. Tüm model istatistikleri $R^2 = 0.715$ değerinin yüksek olduğu, tahminin standart hatasının 0,2297 ve F istatistiğinin 127.266 olduğu görülmektedir. F istatistiğinin bu değeri %99 seviyesinde regresyon denkleminin güvenilirliğini, yani, bağımlı değişken ($\log O_3(t)$) ile tüm bağımsız değişkenler arasında oldukça güçlü bir ilişkinin varlığını göstermektedir. Tüm bağımsız değişkenlere ait katsayıların sıfır olduğu hipotezi F testi anlamlılığından anlaşıldığı üzere (<0.005) kuvvetle reddedilir.

Model katsayısı istatistiklerine bakıldığında, ayrı ayrı katsayılarının sıfıra eşit olduğu hipotezinin testinde kullanılan t istatistiği değerlerinin bu hipotezin reddedileceğini göstermektedir. Her bir katsayı için hesaplanan t istatistiği -2 'nin altında veya $+2$ 'nin üstünde olması gerekmektedir [173]. Tablo 9.1 modelde

yeralan tüm değişkenlere ait katsayıların bu kurala uyduğunu, bunların anlamlılıklarının ise %99 seviyesinde olduğunu göstermektedir. Zaten modelin hesaplanmasında kullanılan stepwise regresyon metodu tüm bu kabul ve kısıtlamaları değerlendirerek modele katılacak veya çıkarılacak değişkenin belirlenmesini otomatik olarak yapmaktadır. Bu sonuçlarla modeldeki tüm değişkenler, ölçülen bağımlı değişkenin açıklanmasına istatistiksel olarak anlamlı bir seviyede katkıda bulunmaktadır.

Buna ilaveten hesaplanan her bir katsayının standart hatalarının da düşük olduğu görülmektedir. Bu, katsayıların çok düşük bir hata oranıyla modelde kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Beta ağırlıkları ve t istatistiği dikkate alındığında O_3 tahmin modelinde rüzgar hızı, (RH), bir önceki zamanın O_3 konsantrasyonu ($O_{3(t-1)}$) ve NO (lnNO)'nun en önemli değişkenler olduğu, buna karşılık nem ($BNEM_{(t)}$), Sıcaklık ($SCK_{(t)}$), NO_2 ve güneş radyasyonu ($NO_{2(t)}GR_{(t)}$) ve bir önceki zaman periyodunun nonmetan hidrokarbon ($NMHC_{(t-1)}$) değişkenlerinin daha az önemli olduğu sonucu çıkmaktadır.

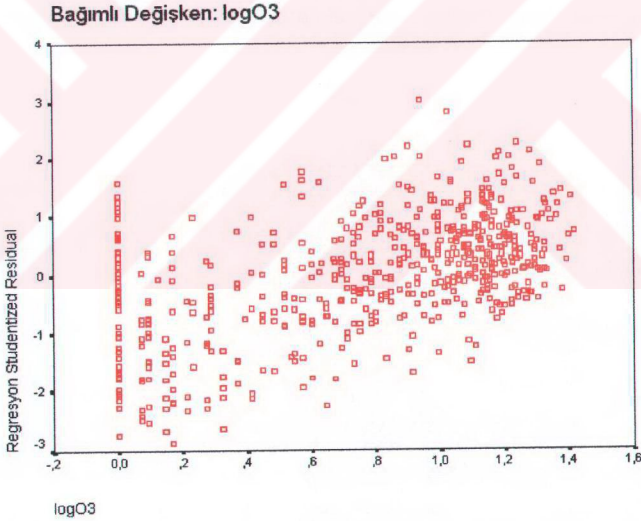
9.3. Hata Analizleri

Regresyon modelinin doğruluğu ve yeterliliği konusunda bir sonuca ulaşmadan önce hata terimlerinin analizlerinin de yapılması gerekmektedir. ϵ_i ile tanımlanan bir hata terimi, bağımlı değişkenin gözlem değeriyle tahmini değeri arasındaki farktır. Regresyon analizinin hata terimleri için ön gördüğü hata kabullerinin yani, hata terimlerinin sabit varyanslı olduğunun, ortalamasının sıfır olduğunun, normal dağıldığının ve hata terimleri arasında bir bağlantının olmadığı (otokorelasyon) ispatlanması gerekmektedir.

a. Hataların Sabit Varyanslılığı

Sabit varyanslılığın tespiti grafiksel yöntemle yapılmıştır. Farklı varyanslılığın tespiti belli bir yöntemle kesin olarak yapılmamaktadır. Grafiksel

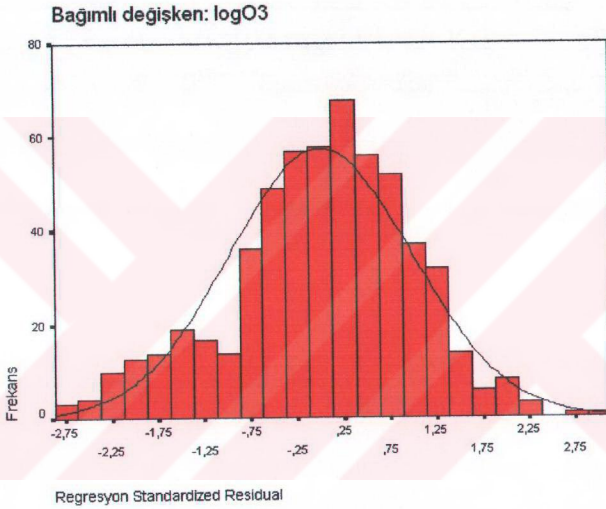
yöntemde eşit varyanslılık veya farklı varyanslılık, noktaların seyrine göre belirlenmektedir. Sabit varyanslılığın belirlenmesi amacıyla SPSS paket programı kullanılarak Studentized Hatalarına karşı bağımlı değişkenin grafiği çizildi[173]. Şekil 9.1'de noktaların dağılımının hemen hemen aynı hizada gittiği görülmektedir. Yani ikililerden (studentized residuals ve bağımlı değişken) biri artarken diğeri de artmıyor (veya azalmıyor) veya ikililerden biri azalırken diğeri de artmıyor (veya azalmıyor). Buna "düzenli şekil" denir ve eşit varyanslılık olduğunu gösterir.



Şekil 9.1 Eşit Varyanslılık Testi için Studentized Residual-Bağımlı Değişken Grafiği

b. Hataların ortalamasının sıfır olması

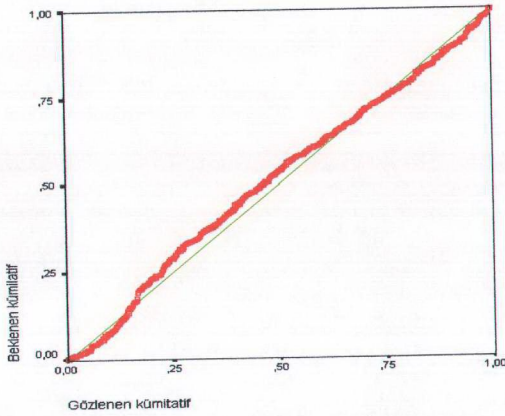
Hataların ortalamalarının sıfır ve standart sapmalarının 1 olduğunun gösterimi, standardize edilmiş hataların frekansa karşı grafiğe geçirilmesiyle yapıldı. Şekil 9.2 hataların ortalamasının sıfır olduğu kabulünün sağlandığını göstermektedir.



Şekil 9.2. Standardize Edilmiş Hataların Histogramı

c. Hataların normal dağılımı

Hataların normal dağılımı, gözlenen değerlerin yatay eksene, normalitenin sağlandığı koşulda beklenen değerlerin de dikey eksene konulduğu normal dağılım grafiği ile gösterilir [173]. Çizgi üzerine düşer. Şekil 9.3'de .50 civarındaki çok küçük sapmaların dışında noktaların çizgi üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 9.3 Normal Dağılım Grafiği

d. Hata terimleri arasında bir bağlantının olmaması. Durbin – Watson testi hata terimleri arasındaki otokorelasyonun tespitinde en çok kullanılan testtir. Bu test, H_0 : otokorelasyon yoktur hipotezinin test edilmesiyle gerçekleştirilir. Durbin Watson d istatistiğinin hesabı;

$$d = \frac{\sum_{t=2}^n (e_t - e_{t-1})^2}{\sum_{t=1}^n e_t^2} \quad [9.1.]$$

formülüyle hesaplanır. Hesaplanan bu d değeri % 1 veya % 5 anlamlılık seviyelerinde, n gözlem ve k' adet bağımsız değişken için Durbin- Watson tablo değerleri alt ve üst sınırları d_L ve d_U değerleriyle karşılaştırılır. Bu alt sınır değeri (d_L) ve üst sınır değerler (d_U), n gözlem sayısı ve k' adet bağımsız değişken için Durbin-Watson tablosundan bakılarak bulunur. d istatistiği birbirini takip eden e değerleri arasındaki farkların kareleri toplamının hata kareleri toplamına bölünmesiyle bulunur. Son aşama olan karar aşamasında [9.1.]'den bulunan d değerinin düştüğü bölgeye bakılarak otokorelasyon olup olmadığına şöyle karar verilir:

- $0 < d < d_L$ ise pozitif otokorelasyon vardır. (Ho red)
 $d_L \leq d \leq d_u$ ise karar verilememektedir.
 $d > d_u$ ise otokorelasyon yoktur (Ho kabul)
 $d < d_L$ ise negatif otokorelasyon vardır (Ho red)

Bu çalışmada Durbin – Watson testi her ay için ayrı ayrı uygulanmıştır. Bunun sebebi ulaşılabilen Durbin – Watson alt ve üst sınırları (d_u ve d_L) tablo değerlerinin 100 örnekle sınırlı olmasıdır [169]. Tablo 9.2’de Nisan – Eylül aylarında mevcut verilerle 0.01 anlamlılık seviyelerinde 11 değişken için hesaplanmış Durbin – Watson (d) istatistiği ile d_L , d_u sınır tablo değerleri sunulmuştur. Nisan, Temmuz ayları verileri otokorelasyonun olmadığını göstermektedir. Diğer veriler d_L , d_u sınır değerleri arasına düştüğünden otokorelasyonun olup olmadığına karar verilememektedir. Bu durumda otokorelasyon etkisi ihmal edilebilir öneme sahiptir.

Tablo 9.2 Hata Terimleri Korelasyonu için Durbin – Watson İstatistiği Sonuçları

Aylar	Örnek sayısı	d istatistiği	d_L	d_u	Karar
Nisan	90	1.826	1.264	1.798	$d > d_u$, otokorelasyon yoktur
Mayıs	90	1.469	1.264	1.798	$d_L < d < d_u$, karar verilmemektedir
Haziran	100	1.678	1.314	1.790	$d_L < d < d_u$, karar verilmemektedir
Temmuz	90	2.216	1.264	1.798	$d > d_u$, otokorelasyon yoktur.
Ağustos	80	1.611	1.205	1.810	$d_L < d < d_u$, karar verilmemektedir
Eylül	100	1.601	1.314	1.790	$d_L < d < d_u$, karar verilmemektedir

9.4. Eksik Verilerle Kurulan Modelin Kalibrasyonu

Çeşitli sebeplerle ölçülemeyen veriler 1999 yılı Nisan – Eylül aylarında etkili bir ozon tahmin modelinin kurulmasını zorlaştırmış ve uygun tekniklerle eksik verilerin tamamlanmasını zorunlu kılmıştır. Çalışma kapsamında eksik verilerin tamamlanması metodu daha önceki bölümlerde ifade edilmiştir. Ancak tamamlanmış verilerle kurulan modelin hassasiyetini test etmek için aynı değişkenleri içeren eksik verilerle kurulan modelin de ortaya konulması gerekmektedir. Toplam 118 veriden oluşan eksik verilerle kurulan modelin parametreleri Tablo 9.3’te sunulmuştur. Eksik verilerle kurulan modelin belirlilik katsayısı (R^2) 0.779, F istatistiği 33.950 ve standart hatası 0.2080’dir. 0.779’lik R^2

değeri model için uygun yeterlilikte, F değeri model denkleminin % 99 güven seviyesinde anlamlı olduğunu göstermektedir.

Eksik verilerle kurulan model denkleminde her bir regresyon katsayılarının değeri değişmiştir ancak 7 katsayı hala % 99 seviyesinde anlamlıdır.

Buradan eksik verileri tamamlamak için kullanılan prosedürün tüm model ve katsayı istatistikleri üzerine önemli bir etki etmediği sonucuna varılmaktadır.

Tablo 9.3. Eksik verilerle Kurulan O₃ Tahmin Modeli Denkleminin İstatistikleri

Denklem İstatistikleri							
N	R	R ²	Standart hata	F istatistiği	Anlamlılık		
118	0.883	0.779	0.2080	33.950	.000		
Katsayı İstatistikleri							
Model	Modeldeki ifadesi	Katsayı değerleri	Standart t hata	Beta	t istatistiği	Anlamlılık	
β_0	Sabit	1.770	0.383		4.624	0.000	
β_1	Ln NO(t)	Ln NO(t)	-0.256	0.046	-0.580	-5.496	0.000
β_2	Rüzgar hızı	RH	$8,771 \cdot 10^{-2}$	0.025	0.865	3.456	0.001
β_3	Nem	NEM	$-1,000 \cdot 10^{-2}$	0.002	-0.324	-4.686	0.000
β_4	Rüzgar hızı ²	RH ²	$-2,431 \cdot 10^{-3}$	0.001	0.519	-2.488	0.014
β_5	Sıcaklık	SCK	$-2,270 \cdot 10^{-2}$	0.014	-0.181	-1.621	0.108
β_6	Sıcaklık ⁶	SCK ⁶	$2,002 \cdot 10^{-9}$	0.000	0.264	2.548	0.012
β_7	Yağış ³	YGŞ ³	$-4,826 \cdot 10^{-5}$	0.000	-0.008	-0.169	0.866
β_8	O ₃ (t-1) ²	O ₃ (t-1) ²	$2,809 \cdot 10^{-3}$	0.001	-0.691	2.972	0.004
β_9	O ₃ (t-1) ³	O ₃ (t-1) ³	$-1,117 \cdot 10^{-4}$	0.000	-0.513	-2.312	0.023
β_{10}	NO ₂ (t)GR(t)	NO ₂ (t)GR(t)	$6,156 \cdot 10^{-5}$	0.000	0.100	1.402	0.164
β_{11}	TNMHC(t-1)	TNMHC(t-1)	$1,887 \cdot 10^{-5}$	0.000	0.024	0.4194	0.679

Sistematiik olarak ele alınan kalibrasyon işlemi İstanbul kenti ozon tahmin modelinin genel olarak yeterli olduğunu göstermektedir. Ozon oluşumunda etkili olan fiziksel ve kimyasal faktörlerin formülasyonu ozon değişiminin çoğunu açıklayabilir özelliktedir. Buna ilaveten yapılan hata analizleri regresyon analizi kabullerinin dışına çıkmadığını göstermektedir.

Model istatistiklerinin (R^2 , tahminin standart hatası, F istatistiği) ve ayrı ayrı katsayıların istatistiğinin (anlamlılık, beta ağırlıkları, standart hatalar ve t-istatistiği) uyumlu sonuçları model denkleminin güvenebilirliğinin açıklanmasına katkıda bulunmuştur.

9.5. Model Sonuçları

Bu bölümde İstanbul kenti için 1999 Nisan – Eylül döneminde fotokimyasal smog oluşumunun temel göstergesi olan O_3 seviyesinin tahmin edilebilmesi için geliştirilen model sonuçları sunulmuştur. O_3 tahmin modeli ozon oluşum prosesine etkili olan kimyasal ve fiziksel parametrelerin basitleştirilmiş ilişkileri üzerine kurulmuştur. Daha sonra bu model ile elde edilen tahmin sonuçları kullanılarak modelin yeterli ve geçerli olup olmadığı tartışılmıştır.

Modelin amaçları ortaya konulurken,

- İstanbul kentinde, çalışma döneminde ozon oluşumuna etki eden temel parametrelerin belirlenmesi,
- Bu fiziksel ve kimyasal parametrelerin göreceli önemlerinin belirlenmesi,
- Ozonun oluşum ve tüketiminin gün içerisindeki değişiminin ortaya konulması,
- Mevsimsel etkilerin aylara göre ozon oluşumuna etkilerinin belirlenmesi,
- Gözlenen ozon seviyeleri ile tahmin edilen ozon seviyeleri arasındaki korelasyonun ortaya konulması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda model sonuçlarının sunumu da;

- Modelle tahmin edilen ozon ile gözlenen ozonun gün içerisinde her bir zaman periyodundaki ($7^{00} - 9^{00}$, $9^{00} - 11^{00}$, $11^{00} - 13^{00}$, $13^{00} - 15^{00}$, $15^{00} - 17^{00}$) ortalamalarının aylık bazda değerlendirilmesi,

- Aylar itibariyle tahmin edilen ozon ile gözlenen ozonun grafiksel sunumu ve yorumlanması,
- 1999 Nisan – Eylül dönemi için tahmin edilen ozon ile gözlenen ozonun grafiksel sunumu şeklinde gerçekleştirilmiştir.

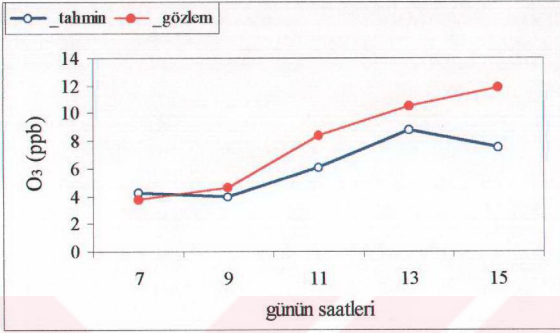
Tablo 9.4 ozonun gün içerisindeki değişimini belirlemek, tahmin modelinin bu değişimi hangi oranda temsil ettiğini göstermek amacıyla, her bir ay için tüm zaman periyodundaki tahmini ozon ve gözlenen ozon seviyelerinin aylık ortalamalarını vermektedir. Buna göre ozon yaklaşık 13⁰⁰-15⁰⁰ saatleri arasında maksimum değerlere ulaşmaktadır. Herbir zaman periyodunda model ile tahmin edilen değerlerin, gözlem değerlerine çok yaklaştığı görülmektedir. Bu sonuçlarla O₃ tahmin modelinin ozonun gün içerisindeki değişimini etkili bir şekilde açıklayabildiği sonucuna varılabilmektedir. Tablo 9.4 değerlerinin grafiksel sunumu, bu uygun sonucu daha iyi göstermektedir (Şekil 9.4-9.9). İlgili şekillerde tahmin değerlerinin gözlem değerlerine çok yaklaştığı görülmektedir. Mayıs ayı dağılımı tüm grafikler arasında en uyumsuz olanıdır. Ancak Mayıs ayındaki ozonun günlük değişimine bakıldığında yine tahmin değerleriyle bir paralellik olduğu görülmektedir. Diğer aylardaki tahmin ve gözlem değerleri arasındaki uyum, modelin yeterli olduğunu göstermektedir.

Pek çok O₃ tahmin model çalışmalarında O₃'ün günlük değişiminin öğlen saat 12⁰⁰'dan başlayarak 16⁰⁰'ya kadar yükseldiği, burada pik yaptıktan sonra tekrar düşmeye başladığı rapor edilmektedir [174,179]. Başka bir fotokimyasal smog model çalışmasında tahmin ve ölçülen ozonun gün içerisindeki değişimi grafiği Şekil 9.10'da sunulmuştur. Sabah saat 8⁰⁰'den başlayarak artan ozon seviyesi saat 16⁰⁰ civarında pik yaptıktan sonra azalmaya başlamaktadır[178]. O₃ oluşumunun bu günlük modeli 1950'lerde Los Angeles'de açıklanmış ve tüm şehirlerin fotokimyasal oksidantlarla etkilendiği pekçok çalışmada gözlenmiştir. Şekil 9.11 fotokimyasal smogun oluştuğu bir günde O₃, NO_x, ve NMHC değişiminin tipik modelini vermektedir[179]. 8⁰⁰-16⁰⁰ saatleri arasında grafiğin

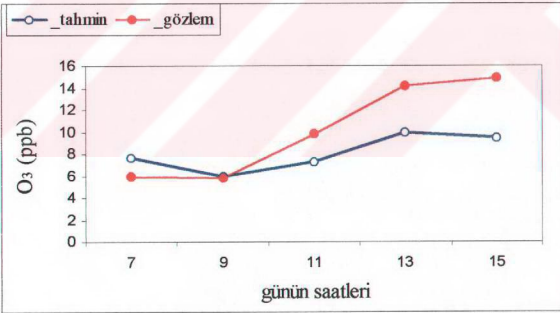
trendi, konsantrasyon değerlerindeki farklılık dışında İstanbul 'da gözlenen ve tahmin edilen O₃ günlük değişim trendine uygun gözükmektedir.

Tablo 9.4. O₃ Tahmin ve Ölçüm Değerlerinin Gün İçerisindeki Aylık Bazda Ortalamaları

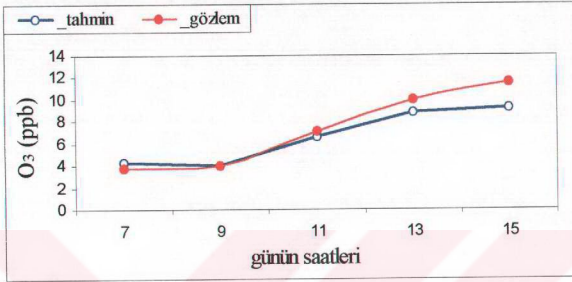
Aylar	Saatler	O ₃ tahmin	O ₃ gözlem	Aylar	Saatler	O ₃ tahmin	O ₃ gözlem
Nisan	7	4,3	3,8	Temmuz	7	4,9	4,2
	9	4,0	4,6		9	7,4	6,6
	11	6,1	8,4		11	10,7	13,0
	13	8,8	10,5		13	16,7	16,0
	15	7,5	11,9		15	16,0	17,6
TÜM ORTALAMA		6,2	7,8	TÜM ORTALAMA		11,5	11,4
Maksimum değer		20	21	Maksimum değer		27,0	29,6
Mayıs	7	7,6	6,0	Ağustos	7	4,5	3,7
	9	6,0	5,9		9	7,2	4,8
	11	7,3	9,8		11	11,4	12,3
	13	9,9	14,2		13	16,5	15,3
	15	9,5	14,9		15	16,3	15,4
TÜM ORTALAMA		8,1	10,0	TÜM ORTALAMA		11,1	10,3
Maksimum değer		26,9	28,5	Maksimum değer		27,1	25,4
Haziran	7	4,2	3,8	Eylül	7	2,9	2,3
	9	4,1	4,0		9	2,5	2,2
	11	6,6	7,2		11	4,9	5,0
	13	8,9	10,0		13	7,3	8,7
	15	9,2	11,5		15	7,9	11,0
TÜM ORTALAMA		6,6	7,3	TÜM ORTALAMA		5,1	5,8
Maksimum değer		22,1	22,2	Maksimum değer		14,3	21,7



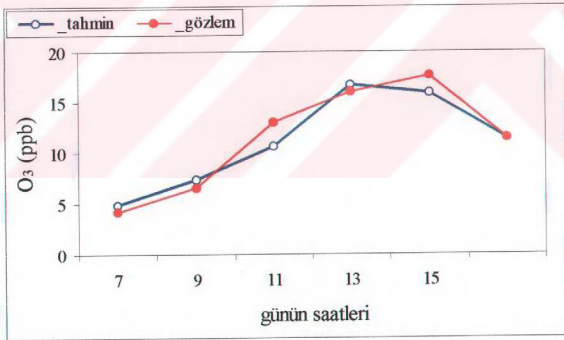
Şekil 9.4. İstanbul Kentindeki O₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Nisan 1999



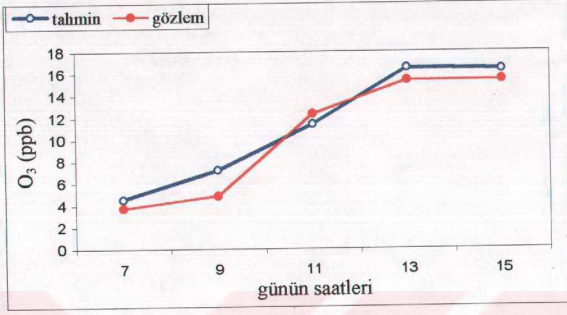
Şekil 9.5. İstanbul Kentindeki O₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Mayıs 1999



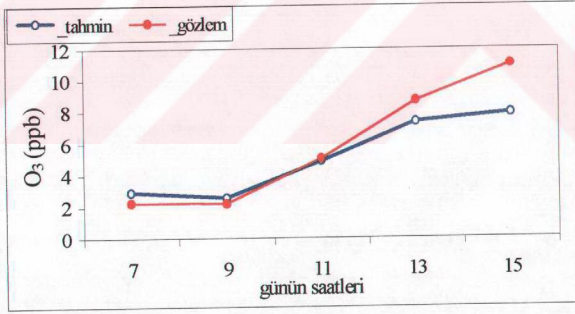
Şekil 9.6. İstanbul Kentindeki O₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Haziran 1999



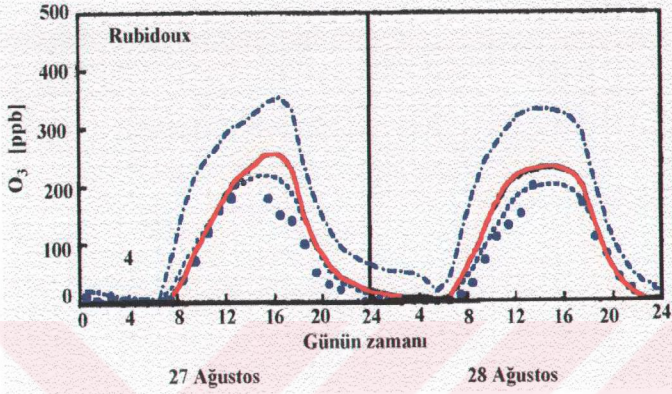
Şekil 9.7. İstanbul Kentindeki O₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Temmuz 1999



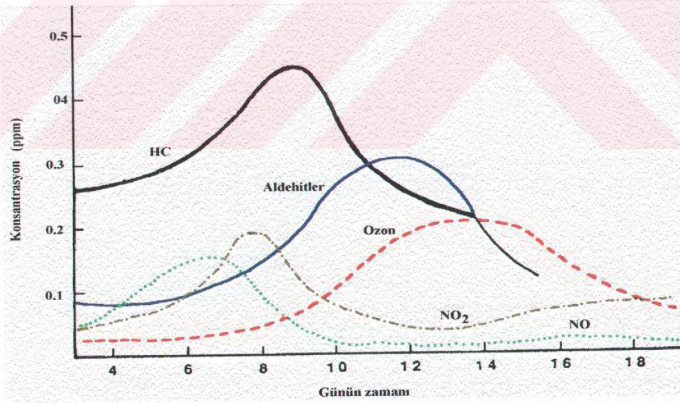
Şekil 9.8. İstanbul Kentindeki O₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Ağustos 1999



Şekil 9.9. İstanbul Kentindeki O₃ Konsantrasyonlarının Gözlem ve Model ile Elde Edilen Değerlerinin Gün İçerisindeki Değişimi _Eylül 1999



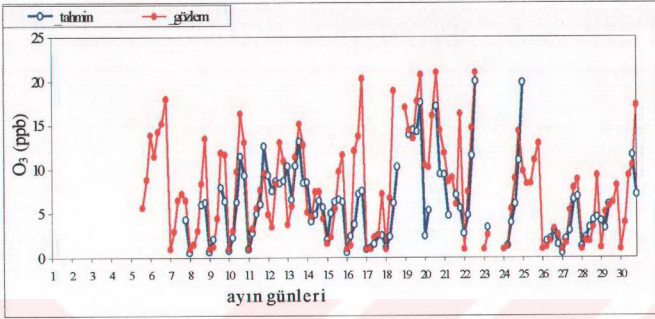
Şekil 9.10. California Kuzey Kıyılarında Atmosferde Ölçülen ve Tahmin Edilen O_3 Konsantrasyonlarının Gün İçerisindeki Değişim [178]



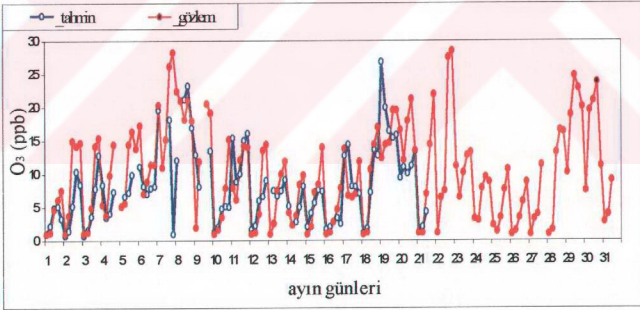
Şekil 9.11. Ozon ve Ozon Öncülerinin Klasik Günlük Oluşum Modeli (Los Angeles) [179]

Daha önceki bölümlerde detaylı olarak açıklandığı üzere ozon üretimi yaz aylarında nisandan başlayarak ekim ayına kadar maksimum olmaktadır. Bu durum, ozon üretiminin büyük oranda meteorolojik etkiye duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle güneş radyasyonu ozon üretim reaksiyonlarını başlatan ve sürdüren bir etkiye sahiptir. Kış aylarında düşük sıcaklıklar ve düşük güneş radyasyonu nedeniyle ozon üretimi nispeten daha düşük olmaktadır. [44,45,48].

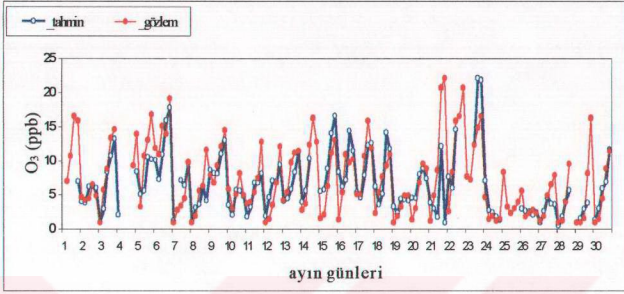
Yaz ayları için yapılan ozon tahmin modelinin aylar itibarıyla yeterliliği ve güvenilirliği bir önceki bölümde istatistiksel testler yoluyla ortaya konulmuştur. Modelin daha iyi sorgulanması için tahmin edilen ozona karşı gözlenen ozon seviyeleri her ay için ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.12 Nisan –1999 için tahmin ve gözlenen O_3 'ün grafiğini vermektedir. Diğer ayları temsil eden Şekil 9.13-9.17'ye kadar başka bir ifadeyle Nisandan Eylül'e kadar ozon konsantrasyonunun Haziran, Temmuz, Ağustos aylarında nisbeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Modelin en uygun sonuç verdiği ay ise Haziran ayıdır. Tüm aylar için modelin, gözlenen ozon seviyesini yeterli güvenilirlikte açıkladığı görülmektedir. 1999 yılının yaz ayları için tahmin edilen ozon ile gözlenen ozon seviyeleri Şekil 9.18'de verilmiştir. Yine bu grafikten sıcaklık, güneş radyasyonu şiddeti ve ozon öncülerine bağlı olarak da özellikle Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül aylarında ozon seviyelerinde bir artma görülmektedir. Tablo 9.7'den de anlaşıldığı gibi Temmuz ve Ağustos aylarında gözlenen ozon konsantrasyonu ortalaması sırayla 11.4 ppb ve 10.3 ppb dir.



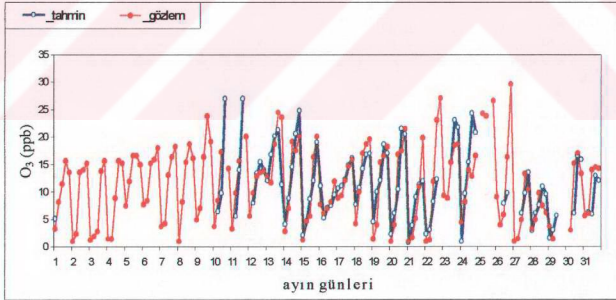
Şekil 9.12. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemle Belirlenen O₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _Nisan 1999



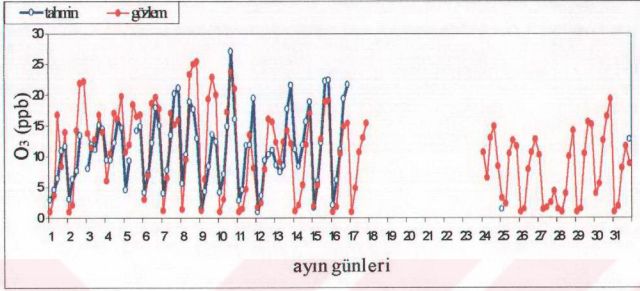
Şekil 9.13. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen ve Gözlemle Belirlenen O₃ Değerlerinin Aylık Değişimi _Mayıs 1999



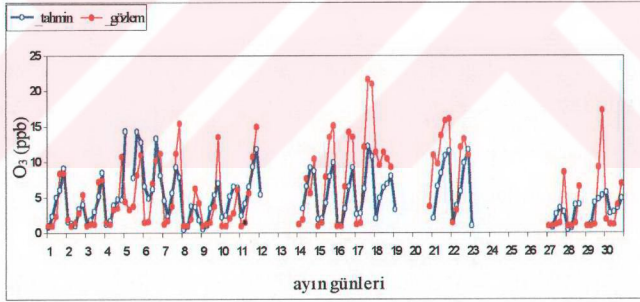
Şekil 9.14. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen O₃ ile Gözlem Değerlerinin Aylık Değişimi _Haziran 1999



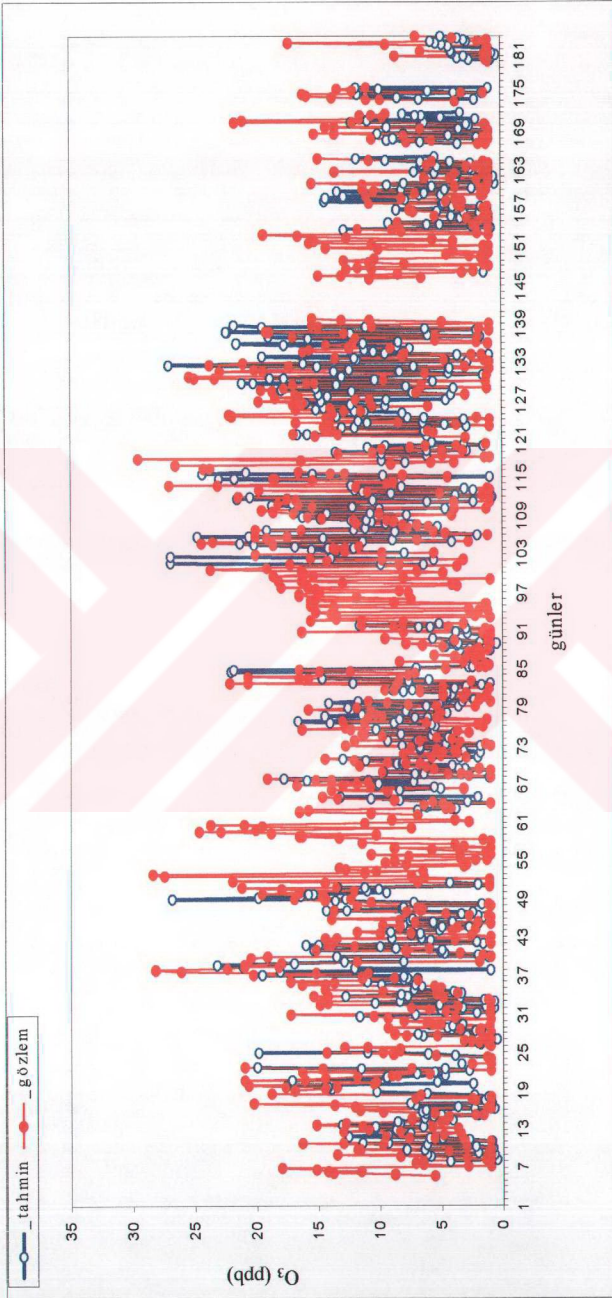
Şekil 9.15. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen O₃ ile Gözlem Değerlerinin Aylık Değişimi _Temmuz 1999



Şekil 9.16. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen O_3 ile Gözlem Değerlerinin Aylık Değişimi _Ağustos 1999



Şekil 9.17. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen O_3 ile Gözlem Değerlerinin Aylık Değişimi _Eylül 1999



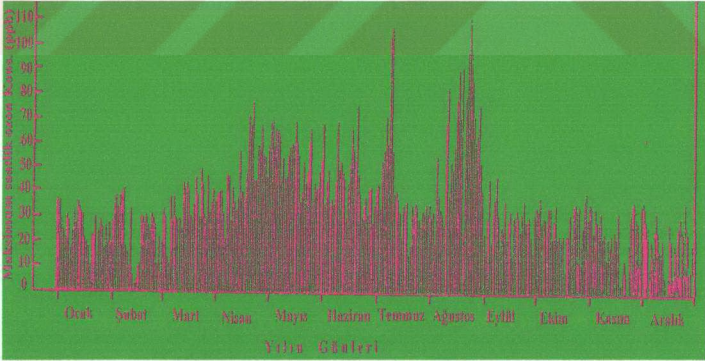
Şekil 9.18. İstanbul Kenti için Modelle Tahmin Edilen O₃ ile Gözlem Değerlerinin Altı Aylık Değişimi_Nisan 1999- Eylül 1999

Ozonun gözlem ve model sonuçlarından hareketle İstanbul kentinde fotokimyasal smog problemi, oluşan maksimum ozon itibariyle diğer dünya kentlerine oranla nispeten daha azdır. 1999 Nisan-Eylül döneminde ölçülen maksimum ozon konsantrasyonu Temmuz ayı içerisinde 29.6 ppb seviyesinde olmuştur. Baltimore metropolitan bölgesinde 1983 – 1993 periyodunda 11 yıllık yapılan ozon ölçümlerinde 222 gün Amerikan ulusal dış hava kalitesi standardı olan saatlik ortalama 120 ppb'yi aştığı gözlenmiştir. 120 ppb'lik seviyeyi aşan 222 günün % 88'inin Haziran – Ağustos ayları içerisinde gerçekleştiği rapor edilmektedir [180]. Houston, Texas bölgesinde meteorolojik faktörlere bağlı olarak geliştirilen saatlik maksimum O₃ seviyesi belirlenmesi çalışmasında ilkbahar – sonbahar zaman aralığında değişik hava koşulları için maksimum O₃ konsantrasyonu, 88,69 ppb, 75,23 ppb, 71,74 ppb ve 64,94 ppb olarak ölçülmüştür [158]. Kuzey yarımküre hattında İrlanda Mace Head bölgesinde 1990 – 1994 periyodunda ortalama ozon konsantrasyonu 35 ± 2 ppb'dir [181]. Akdeniz Bölgesi Fotokimyasal İzleme – Taşınım ve Kimyasal Değerlendirme (MEDCAPHOT-TRACE) program çerçevesinde Greater Athens bölgesinde gerçekleştirilen çalışmada 1987-1994 periyodunda O₃ konsantrasyonunun saatlik ortalamalarının 90 ppb'yi geçtiği çok sayıda ölçüm yapılmıştır [182]. Tablo 9.5. 1970 -1980 aralığında değişik şehirlerdeki bir saatlik pik ozon konsantrasyonunu vermektedir [179]. Özellikle yaz aylarında diğer Avrupa kentlerinde ölçülen yüksek ozon konsantrasyonlarına bakıldığında [183-185] çalışma süresi içerisinde 29.6 ppb'lik maksimum iki saatlik ortalama değeriyle İstanbul kentinde daha az fotokimyasal kirlilik yaşanmaktadır.

Tablo 9.5. 1970'ler Sonları ve 1980 Başlarında Değişik Kentlerde Bir Saatlik Pik Ozon Konsantrasyonları (EPA standardı 12 pphm (= 120 ppb) [179].

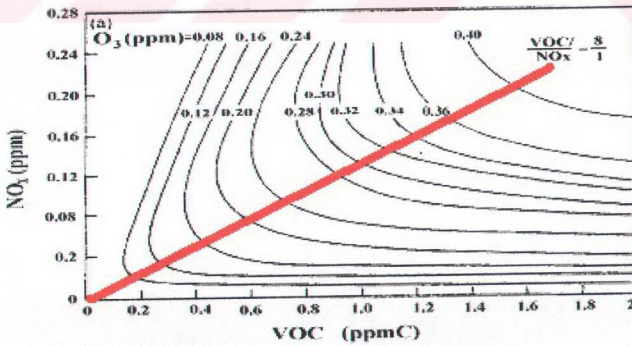
Kent	Ülke	Pik O ₃ (pphm)
Mexico City	Mexico	47
Los Angles	ABD	40
Vlaardigen	Hollanda	27
Hervell	İngiltere	26
Athens	Yunanistan	25
Martigues	Fransa	20
Ilmitz	Avusturya	20
Tokyo	Japonya	20
Oslo	Norveç	20
Nice	Fransa	17
Sydney	Avusturalya	16
Roma	İtalya	14
Zagrep	Yugoslavya	14

İngiltere'de maksimum saatlik ozon konsantrasyonlarının yıl boyunca trendinin grafiği Şekil 9.16'da sunulmuştur [186]. O₃ konsantrasyonunun nisandan itibaren pik değerlere ulaştığı kış aylarında ise düşük seyrettiği görülmektedir.



Şekil 9.19. Yıl Boyunca Maksimum Saatlik Ozon Konsantrasyonları (Bottesford, Leicestershire, UK, 1984) [186].

Fotokimyasal smog probleminin yaşadığı tüm şehirlerde ozon azaltım stratejisi, ozon oluşumunda etkili olan ve kontrol edilebilir kirleticilerin azaltılması şeklinde olmaktadır. Bu kapsamda ozon oluşumuna neden olan temel kirleticiler olan NO_x , NMHC emisyonlarında azaltmaya gitmek uygun bir kontrol stratejisi olacaktır. Uçucu organik bileşekler (VOC) ile NO_x arasındaki kompleks ilişki fotokimyasal oksidantların azaltılma stratejilerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Şekil 10.1 bir fotokimyasal model olan EKMA tekniğinin çıktısını vermektedir ve ozon kontrol stratejilerinin belirlenmesinde kullanılabilmektedir. VOC ve NO_x seviyesindeki azaltmanın ne kadarlık bir ozon azalımına yol açacağı bu grafik yardımıyla belirlenebilmektedir [187]. Ancak ozon öncülerinin (HC, NO_x) değişik kent atmosferlerinde değişik tür ve miktarlarda bulunması hidrokarbon ve/veya NO_x emisyonlarındaki indirim ile ozon azaltım miktarlarında farklılıklara yol açmaktadır [188-190]. Yine de HC emisyonlarının kaynağı olan taşıtlarla ilgili düzenlemeler, trafik yoğunluğunun düşürülmesi, trafik akış güzergahının yeniden düzenlenmesi gibi kontrol tedbirleri ve NMHC emisyonlarında azaltıma gidilmesi ozon oluşumunu azaltabilecektir.



Şekil 9.20. Havadaki VOC ve NO_x Karışımlarından Türetilen Tipik Ozon Eş Eğrileri [187].

10. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmanın amacı fotokimyasal smog oluşumunun temel göstergesi olan ozon oluşumunun, başlıca fiziksel ve kimyasal kabuller ışığı altında istatistiksel olarak modellenmesidir. Çalışma bölgesi olarak İstanbul kenti ve çalışma zamanı olarak da Nisan – Eylül aylarını kapsayan 1999 yılının yaz ayları seçilmiştir. Kentsel bölgelerde ozon oluşum prosesiyle ilişkili olarak temel fiziksel ve kimyasal prensipleri basitleştirilerek ozon tahmin modelinin istatistiksel olarak geliştirilmesine çalışılmıştır. Geliştirilen bu istatistiksel modelin temel amacı, ozon oluşumuna üretim veya tüketim olarak karışan fiziksel ve kimyasal prensiplerin yapısını, etki şekillerini belirlemektir. Çalışmanın diğer bir amacı, geliştirilen bu modelin İstanbul kenti verileriyle kurulan modelin farklı günler için, farklı zaman periyotlarında ozon konsantrasyonlarının tahmin edilmesinde kullanılmasıdır. Tüm bu amaçlara ulaşmak için çalışma başlıca şu bölümler şeklinde yürütülmüştür:

1. Fotokimyasal smog oluşum mekanizmasıyla ilgili var olan tüm fiziksel ve kimyasal teoriler ve faktörler literatür bilgileri ışığında verilmiştir. Ozon oluşum prosesi fotokimyasal smog mekanizmasında önemli bir yer teşkil ettiği ve temel gösterge olduğundan anlatılan fotokimyasal smog mekanizması ozon oluşumunun prosesi etrafında gelişmiştir. Buna ilaveten değişik tip ozon oluşum modellerinin gerekleri ve yeterlilikleri değerlendirilmiştir.
2. Ozon oluşum prosesinin temel fiziksel ve kimyasal prensipleri temel alınarak ozon tahmin modeli formüle edilmiştir.
3. Modelin amaçlarına uygun olarak hidrokarbon, kirletici parametreleri ve meteorolojik veriler İstanbul kentinde ölçülmüş ve değerlendirilmiştir.
4. Formüle edilen modelin kalibrasyonu ve güvenilirliğinin belirlenmesinde istatistiksel yöntemler kullanılmıştır.

5. Kurulan istatistiksel model değişik günler ve zaman periyotları için ozon konsantrasyonu tahmininde kullanılmıştır.

1. Model Formülasyonu

Oluşturulan modelde ozon, azot oksitleri ve hidrokarbonlar arasındaki kompleks reaksiyonları içeren temel kimyasal prensipleri basitleştirilerek ifade edilmiştir. Rüzgar hızı, güneş radyasyonu, yağış, nem ve sıcaklık değişkenlerinin etkileri modele temel fiziksel faktörler olarak dahil edilmiştir. Ozon oluşumuyla ilgili olarak düşünölen ve formüle edilen tüm değişkenlerin modele anlamlı katkı yaptıkları yapılan istatistik analizleriyle ortaya konulmuştur. Formölde yer alan her bir değişken, modelde % 99 güven aralığında anlamlı olan bir katsayısı ile ($\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_{11}$) ifade edilmiştir.

2. Model Kalibrasyonu ve Güvenilirlik

Toplanan veriler, model katsayılarının hesaplanmasında ve modelin yeterliliğinin test edilmesinde kullanılmıştır. Modelin yeterliliği model istatistikleri (R^2 , tahminin standart hatası, F istatistiği) ile ayrı ayrı katsayı istatistikleri (t istatistiği, beta ağırlıkları, standart hata, anlamlılık) ile test edilmiştir.

Ozon tahmin modeli için hayli yüksek R^2 değeri (0.715) elde edilmiştir. Ayrıca, % 99 seviyesinde anlamlı F istatistiği (127.266) ve regresyon katsayıları bulunmuştur. Modelde tahmin değerinin standart hatası ise 0.2297 mertebesinde oldukça düşük çıkmıştır. Modeli oluşturan ve ozon oluşumunda etkili fiziksel ve kimyasal parametreleri temsil eden NO, NMHC, NO₂, güneş radyasyonu, sıcaklık, rüzgar, nem ve yağış değişkenlerinin katsayılarının % 99 seviyesinde anlamlı bulunması modelin güvenilirliğini göstermektedir.

3. Modelin O₃ Tahmin Kabiliyeti

Modelin güvenilirliğinin testinden sonra model ile farklı gün ve zaman periyotlarında ozon konsantrasyonu tahminleri yapılmıştır. Kurulan model ozon konsantrasyonunun gün içerisinde değişik zaman periyotlarındaki seviyelerini çok

yakın değerlerle yakalayabilmiştir (Tablo 9.4 ve Şekil 9.4-9.9). Yerinde ölçülen ozonun gün içerisinde saat 12⁰⁰'den başlayarak yaklaşık saat 16'ya kadar olan tipik yükseliş grafiği, model ile elde edilen tahmin sonuçlarıyla çok büyük uyum sağlamaktadır.

Şekil 9.12-9.17'de verilen aylar bazındaki grafiklerden yaz dönemi gözlenen ozon konsantrasyonlarının tahmin edilen ozon seviyeleriyle büyük oranda açıklandığı görülmektedir. Ozon oluşum prosesi, oldukça karmaşık ve kompleks olduğundan basitleştirilmiş tahmin modeli bazı günlerde önemli tahmin hataları içerebilmektedir. Ancak buna rağmen bu tahmin sonuçlarının pek çok kompleks modellere kıyasla tercih edilebilir yeterlilikte olduğu sonucuna varılmıştır.

Kentte gözlenen ozon konsantrasyonlarına, tahmin modelinden hareketle en büyük katkıyı rüzgar hızı, NO ve bir önceki zaman periyodunun O₃ konsantrasyonu yapmaktadır. NO₂, güneş radyasyonu, NMHC ve diğer meteorolojik değişkenlerin (nem, sıcaklık) ozon oluşumuna katkısı nisbeten daha az önemlidir. Ancak gözlenen ozonun güvenilir tahminini yapmak için bu daha az önemli değişkenlerin ihmal edilmesi söz konusu değildir.

Çalışma kapsamında geliştirilen sistematik istatistiksel model ozon oluşumuyla ilgili etkili faktörlerin belirlenmesinde ve farklı gün ve zaman periyotlarında ozon tahmininin yapılmasında oldukça kullanışlı sonuçlar vermiştir. Yapılan tüm ölçümler, gözlemler ve istatistiksel çalışmalar sonucunda, İstanbul kenti için;

$$\begin{aligned} \text{Log } O_3(t) = & \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{Ln}(\text{NO}(t)) + \beta_2 \cdot \text{RH}(t) + \beta_3 \cdot \text{BNEM}(t) + \beta_4 \cdot (\text{RH}(t))^3 \\ & + \beta_5 \text{SCK}(t) + \beta_6 (\text{SCK}(t))^6 + \beta_7 \cdot (\text{YGŞ}(t))^3 + \beta_8 \cdot (O_3(t-1))^2 + \\ & \beta_9 \cdot (O_3(t-1))^3 + \beta_{10} \cdot \text{NO}_2(t) \text{ G.R.}(t) + \beta_{11} \cdot \text{TNMHC}(t-1). \end{aligned}$$

formülü ile ifadesini bulan ozon tahmin modeli oluşturulmuştur. Ayrıca hesaplama kolaylığı ve modelin rahat kullanılabilirliğini sağlamak amacıyla, bu çalışma kapsamında bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Anılan bilgisayar programının ekran görüntüsü (EK:1) ve kapak kodu ekte (EK:2) sunulmuştur.

Elde edilen bu model ile, çeşitli atmosferik koşullarda farklı emisyon parametrelerine göre ortamda oluşması olası ozon düzeyi tahmin edilebilmektedir. Bu ifadenin bir diğer önemi NO_x, HC gibi kontrol edilebilir emisyon parametreleri ile ilgili düzenlemelerin yapılmasına olanak sağlıyor olmasıdır. Örneğin, belirli atmosferik koşulların gerçekleşmesi olası zaman dilimleri için trafik yoğunluğunun azaltılması, güzergahların yeniden belirlenmesi, toplu yaşam bölgelerinde trafiğin düzenlenmesi gibi uygulamalar öncelikle ele alınabilecektir. Ayrıca, kısa ve uzun dönemler için yapılacak meteorolojik tahminlerine bağlı olarak, aylık, günlük ve/veya saatlik ozon konsantrasyonu tahminlerinin yapılması sağlanabilecektir. Bu durumda, söz konusu tahmin aralıkları için, ozon oluşumunun pik yapabileceği olası risk dönemleri öngürülerek, önceden önlem alınması sağlanabilecektir.

11. KAYNAKLAR

- [1] Lutgens, F. K. and Tarbuck, E.J., 1998. *The Atmosphere*, Prentice – Hall, Inc New Jersey, 434 p.
 - [2] Rawland, F.S., 1991. “ Stratospheric Ozone in the 21st Century, the Chlorofluorocarbon Problem”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No.4, pp.622-628.
 - [3] Seinfeld, J. H. and Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, Inc, Canada, 522 p.
 - [4] Thornton, F.C., et al. , 1998. “N. and NO Emissions from Poultry Litter and Urea Applications to Bermuda Grass”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No.9, pp.1623-1630.
 - [5] Chark, D.P. et al., 1981, “Effect of NO_x Emission Rates on Smog Formation in the Clifornia South Coast Air Basin”, *Environmental Science and Technology*, Vol, 15, No. 8, pp. 933-939.
 - [6] Innes, W.B; 1981. “Effect of Nitrogen Oxide Emissions on Ozone Levels in Metropolitan Regions”, *American Chemical Society, Environmental Science and Technology*, Vol. 15, No.8, pp. 904-912.
 - [7] Weschler, C.J. and Shields, H.C., 1994. “Indoor Chemistry Involving O₃, NO and NO₂ as Evidenced by 14 Months of Measurements at a Site in Southern California”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No 12, pp.2120-2132.
 - [8] Grosjean, D., 1983. “Distribution of Atmospheric Nitrogenous Pollutants at a Los Angeles Area Smog Receptor Site”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 17, No. 1, pp. 13-19.
 - [9] Parry, R.W. et al, 1987. *Chemistry, Experimental Foundations*, Prentice – Hall. Inc., New Jersey, 672 p.
 - [10] Duffy, B.L. et al., 1998 “ Emissions of Benzene, Toluene, Xylenes and 1-3 Butadiene from a Representative Portion of tha Australian Car Fleet” *Atmospheric Enviroment*, Vol. 32, No. 14/15, pp. 2693-2704.
 - [11] Farmer, C.T. et al, 1994. “Continuous Hourly Analysis of C₂-C₁₀ Non-Methane Hydrocarbon Compounds in Urban Air by GC-FID”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No. 2, pp. 328-245.
 - [12] Allen, J.O., et al., 1997. “Measurement of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with a Size – Segregated Urban Aerosol”, *Environmental Science and Technology*, vol. 31, No. 7, pp. 2064-2070.
 - [13] Knap, A.H. and Williams, P.J.L., 1982. “Experimental Studies to Determine the Fate of Petroleum Hydrocarbons from Reginery Effluent on an
-

- Estuarine System”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 16, No.1, pp. 1-4.
- [14] Halsall, C.J. et al., 1994. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K. Urban Air”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No. 13, pp. 2380-2386.
- [15] Harrison, R.M. et al., 1996. “Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K.”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No.3, pp. 825-832.
- [16] Aboul – Kassim, T.A.T. and Simoneit, B.R.T., 1995. “Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No.10, pp. 2473-2483.
- [17] Vogt, N.B. et al., 1987. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil and Air: Statistical Analysis and Classification by the SIMCA Method”, *Environmental science and Technology*, Vol. 21, No. 1, pp. 35-44.
- [18] Morikawa, T. Et al., 1998.”C₂-C₅ Hydrocarbon Concentrations in Central Osaka” *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No.11, pp. 2007 – 2016.
- [19] Hampton, C. V. et al., 1983. “Hydrocarbon Gases Emitted from Vehicles on the Road. 2. Determination of emission Rates From Diesel and Spark Ignition Vehicles”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 17, No. 12, pp. 699-708.
- [20] Benner, Jr. B.A. et al., 1989. “Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study”, *Environmental science and Technology*, Vol. 23, No. 10, pp. 1269-1278.
- [21] Lawryk, N. J. and Weisel, C.P., 1996. “Concentrations of Volatile Organic Compounds in the Passenger Compartments of Automobiles”, *Environmental science and Technology*, Vol. 30, pp. 810-816.
- [22] Gelencser, A. et al., 1997. “Toluene – benzene Concentration Ratio as a Tool for Characterizing the Distance from Vehicular Emission Sources”, *Environmental science and Technology*, Vol. 31, No. 10, pp. 2869-2872.
- [23] Miguel, A. H. et al., 1998. “On – Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles”, *Environmental science and Technology*, Vol. 32, No.4, pp. 450-455.
- [24] Peavy, H.S. et al., 1985, *Environmental Engineering*, McGraw –Hill, Inc. Singapore, 699 p.
- [25] Moruzumi, J. et al., 1998. “Carbon Isotopic Analysis of Atmospheric Methane in Urban and Suburban Areas: Fossil and Non – Fossil
-

- Methane from Local Sources”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 17, pp. 2947-2955
- [26] Cao, M. et al., 1998. “Global Methane Emission from Wetlands and Its Sensitivity to Climate Change”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 19, pp. 3293 – 3299.
- [27] Edwards, C. et al., 1998. “Microbiological Processes in the Terrestrial Carbon Cycling in Peat”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 19, pp. 3247-3255
- [28] Beswick, K. M. et al., 1998. “Methane Emissions on Large Scales”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 19, pp. 3283-3291.
- [29] Singby, J. E. et al., 1987. “Volatile Organic Compound Emissions from 46 In-Use Passenger Cars”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, No. 5, pp. 466-475.
- [30] Hakola, H. et al., 1998. “The Hydrocarbon emission Rates of Tea – Leafed Willow (*Salix Phylicifolia*), Silver Birch (*Betula Pendula*) and European Aspen (*populus Tremula*)”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 10, pp. 1825-1833.
- [31] Drewitt, G.B. et al., 1998. “Measurement of Biogenic Hydrocarbon Emissions from Vegetation in the Lower Fraser Valley, British Columbia”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 20, pp. 3457-3466.
- [32] Klemm, O. et al., 1996. “Airborne, Continuous Measurement of Carbon Monoxide in the Lower Troposphere”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No.1, pp. 115 – 120.
- [33] Stork, A. S. et al., 1997. “ $^{14}\text{CO}_2$ Measurement in Air: Literature Review and a New Sensitive Method”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 4, pp. 949-955.
- [34] Heinsohn, R. J. and Kabel, R.L., 1999. *Sources and Control of Air Pollution*, Prentice – Hall, Inc., New Jersey, 696 p.
- [35] EPA, 1995. *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, 1994 Report of the Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee, 1995 Assessment*, 301 p.
- [36] Matsumoto, K. et al., 1998. “Seasonal Characteristics of Organic and Inorganic Species and Their size Distributions in Atmospheric Aerosols over the Northwest Pacific Ocean”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 11, pp. 1931 – 1946.
- [37] Matsumoto, K. and Okita, T., 1998. “Long Term Measurements of Atmospheric Gaseous and Aerosol Species using an Annular denuder System in Nara, Japan”, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 8, pp. 1419-1425.
-

- [38] Kuhlbusch, T.A.J., et al., 1998. "Sources, Determination, Monitoring, and Transport of Carbonaceous Aerosols in Mainz, Germany" *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 6, pp. 1097-1110.
- [39] Rogge, W. F. et al., 1998. "Sources of fine Organic Aerosol. 8. Boilers Burning No. 2 Distillate Fuel Oil", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 10, pp. 2731-2737.
- [40] Rogge, W. F. et al., 1997. "Source of Fine Organic Aerosol. 7. Hot Asphalt Roofing Tar Pot Fumes", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 10, pp. 2726 – 2730.
- [41] Silva, P. J. and Prather, K.A., 1997. "On – Line Characterization of Individual Particles from Automobile Emissions", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 11, pp. 3074-3080.
- [42] Kerminen, V. M. et al., 1997. "Characterization of the Particulate Phase in the Exhaust from a Diesel car", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 7, pp. 1883 – 1889.
- [43] Cadle, S. H. et al., 1997. "Particulate Emission Rates from In – Use High – Emitting Vehicles Recruited in Orange County, California", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31 , No. 12, pp. 3405-3412.
- [44] Bojkov, R. Et al., 1990. "A Statistical Trend Analysis of Revised Dobson Total Ozone Data Over the Northern Hemisphere", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, No. D7, pp. 9785-9807.
- [45] Logan, J. A., 1994. "Trends in the Vertical Distribution of Ozone: An Analysis of Ozonesonde Data", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D 12, pp. 25 553 – 25 585.
- [46] Follows, M.J. and Austin, J.F., 1992. "A Zonal Average Model of the Stratospheric Contributions to the Tropospheric Ozone Budget", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. D16, pp. 18 047 – 18 060.
- [47] Davies, T.D. and Schmebach, E., 1994. "Episodes of High Ozone Concentrations at the Earth's Surface Resulting from Transport Down from the Upper Troposphere / Lower Stratosphere: A Review and Case Studies", *Atmospheric Environment*, Vol. 28, No. 1, pp. 53-68.
- [48] Tiao, G. C. et al., 1986. "A Statistical Trend Analysis of Ozonesonde Data", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 91, No. D 12, pp. 13 121 – 13136.
- [49] Jorguera, H. et al., 1998. "Forecasting Ozone Daily Maximum Levels at Santiago, Chile", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 20, pp. 3415 – 3424.
- [50] McKendry, I.G., 1993. "Ground – Level Ozone in Montreal, Canada", *Atmospheric Environment*, Vol. 27B, No.1, pp. 93-103.
-

- [51] Leikauf, G. D. et al., 1995. "Airway Epithelial Cell Responses to ozone Injury", *Environmental Health Perspectives Supplements*, Vol. 103, No. 2, pp. 91-95.
- [52] Weisel, C.P. et al., 1995. "Relationship between Summertime Ambient Ozone Levels and Emergency Department Visits for Asthma in Central New Jersey", *Environmental Health Perspectives Supplements*, Vol. 103, No. 2, pp. 97-102.
- [53] Koenig, J. Q., 1995. "Effect of Ozone on Respiratory Responses in Subjects with Asthma", *Environmental Health Perspectives Supplements*, Vol. 103, No. 2, pp. 103-105.
- [54] EPA, 1986. *Air Quality Criteria for ozone and Other Photochemical Other Photochemical Oxidants, Volume V of V*, EPA/600/8-84/020 eF.
- [55] Jakab, G. J. et al., 1995. "The Effects of Ozone on Immune Function", *Environmental Health Perspectives Supplements*, Vol. 103, No. 2, pp. 77-89.
- [56] EPA, 1992. *Summary of Selected New Information on Effects of Ozone on Health and Vegetation: Supplement to 1986 Air Quality Criteria for Ozone and other Photochemical Oxidants*, EPA/700/8-88/74p.
- [57] Leifer, A., 1988. *The Kinetics of environmental Aquatic Photochemistry, Theory and Practice*, American Chemical Society, ABD, 230p.
- [58] EPA, 1994. *Environmental Effects of Ozone Depletion: 1994 Assessment*, EPA 430/K-94/030.
- [59] Papayannis, A. Et al., 1998. "Role of Urban and Suburban Aerosols on Solar UV Radiation over Athens, Greece", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 12, pp. 2193-2201.
- [60] Atkinson, R. et al., 1997. "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 26, No. 6, pp. 1329-1499.
- [61] Atkinson, R. Et al., 1997. "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogenous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gaz Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry", *Journal of physical and chemical reference Data*, Vol. 26, No. 3, pp. 521-1011.
- [62] Seinfeld, J.H., 1975. "Air Pollution, Physical and Chemical Fundamentals", McGraw-Hill Book Company, New York, 386 p.
- [63] Brasseur, G. P. et al., 1998. "European Scientific Assessment of the Atmospheric Effects of Aircraft Emissions", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 13, pp. 2329-2418.

- [64] O'Brien, R.J. et al., 1974. "Photostationary State in Photochemical Smog Studies", *Environmental Science and Technology*, Vol. 8, No. 6, pp. 579-585.
- [65] Zafonte, L. et al., 1977. "Nitrogen Dioxide Photolysis in the Los Angeles Atmosphere", *Environmental Science and Technology*, Vol. 11, No. 5, pp. 483 – 487.
- [66] White, W.H., 1977. "NO_x-O₃ Photochemistry in Power Plant: Comparison of Theory with Observation", *Environmental Science and Technology*, Vol. 11, No. 10, pp. 995 – 999.
- [67] Derwent, R.G., 1994. "Ozone and Carbon Monoxide Measurements at a Remote Maritime Location, Mace Head, Ireland, from 1990-1992", *Atmospheric Environment*, Vol. 28, No. 16, pp. 2623 – 2637.
- [68] Bufalini, J. J. and Brubaker, K. L., 1971. "The Photooxidation of Formaldehyde at Low Partial Pressures", *Chemical Reactions in Urban Atmospheres Proceedings of the Symposium, General Motors Research Lab., Warren, Michigan, 1969, American Elsevier Publishing Company, Inc., New York*, pp. 225-240.
- [69] Brink, H.M.T. and Spoelstra, H., 1998. "Technical Note the Dark of Hono in Environmental (Smog) Chamber", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 2, pp. 247-251.
- [70] Heard, D.E., 1998. "New Directions Measuring Elusive Tropospheric Hydroxyl Radical", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 4, pp. 801-802.
- [71] Butler, J. D., 1979. "Air Pollution Chemistry, Academic Press, Inc., London, 395p.
- [72] Monks, P.S., et al., 1998. "Fundamental Ozone Photochemistry in the Remote Marine Boundary Layer: The Soapex Experiment, Measurement and Theory", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 21, pp. 3647-3664.
- [73] Zhang, L. et al., 1996. "Short Communication, A Multi – Layer Model vs Single – Layer Models and observed O₃ Dry Deposition Velocities", *Atmospheric Environment*, Vol. 30, No. 2, pp. 339-345.
- [74] Martin, A., 1984. "Estimated Washout Coefficients for Sulphur dioxide, Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide and Ozone", *Atmospheric Environment*, Vol. 18, No. 9, pp. 1955-1961.
- [75] Dickerson, R. R. et al., 1980. "Precision of NO₂ Photolysis Rate Measurements", *Environmental Science and Technology*, Vol. 14, No. 10, pp. 1261-1264.
- [76] Chameides, L. et al., 1992. "Ozone Precursor relationships in the Ambient Atmosphere", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. D5, pp. 6037-6055.
-

- [77] Hubler, G. et al., 1992. "Total Reactive Oxidized Nitrogen (NO_y) in the Remote Pacific Troposphere and Its Correlation with O₃ and CO: Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 1988". *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. D 10, pp. 10 427-10 447.
- [78] Liu, S.C. et al., 1992. "A Study of the photochemistry and Ozone Budget During the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. D 10, pp. 10.463-10.471.
- [79] Chu, S. H., 1995. "Meteorological Considerations in Siting Photochemical Pollutant Monitors", *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 21, pp. 2905-2913.
- [80] Chan, L.Y. RT al., 1998. "Analysis of the Seasonal Behavior of Tropospheric Ozone at Hong Kong", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No.2, pp 159-168.
- [81] Greenhut, G.K., 1986. "Transport of Ozone Between Boundary Layer and Cloud Layer by Cumulus Clouds", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 91, No. D.8, pp. 8613-8622.
- [82] Lonneman, W.A., 1974. "Hydrocarbon Composition of Urban Air Pollution", *Environmental and Technology*, Vol. 8, No. 3, pp. 229-236.
- [83] Bufalini, J.J. et al., 1976. "Ozone Formation Potential of Organic Compounds" *Environmental Science and Technology*, Vol. 10, No. 9, pp. 908 - 912.
- [84] Tuazon, E. C. et al., 1981. "Reactions of Hydrazines with Ozone under Simulated Atmospheric Conditions"; *Environmental Science and Technology*, Vol. 15, No. 7, pp. 823-828.
- [85] Carter, W.P.L., 1990. "A Detailed Mechanism for the Gas-Phase Atmospheric Reactions of Organic Compounds", *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, No. 3, pp. 481-518b
- [86] Zweidinger, R.B. et al., 1988. "Detailed Hydrocarbon and Aldehyde Mobil Source Emissions from Roadway Studies", *Environmental Science and Technology*, Vol. 22, No. 8, pp. 956-962.
- [87] Greenberg, J.P. et al., 1992. "Diurnal Variability of Atmospheric Methane, Nonmethane Hydrocarbons and Carbon Monoxide at Mauna Loa", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. D10, pp. 10.395-10.413.
- [88] Rappenglück, B., et al., 1998. "Quasi-Continuous Measurements of Non-Methane Hydrocarbons (NMHC) in the Greater Athens Area during Medcaphot Trace", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 12, pp. 2103-2121.
- [89] Cheng, L. et al., 1998. "Forest Fire Enhanced Photochemical Air Pollution. A Case Study", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 4, pp. 673-681.
-

- [90] Atkinson, R., 1990. "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review", *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, pp. 1-41.
- [91] Hatakeyama, S. et al., 1995. "Formation of 2-Hydroxyethyl Hydroperoxide in an OH - Initiated Reaction of Ethylene in Air in the Absence of NO", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No.3, pp.833-835.
- [92] Lighfoot, P.D., et al., 1992. "Organic Proxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry", *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, No.10, pp. 1805 - 1961.
- [93] Glasson, W.A., 1975. "Methoxyl Radical Reactions in Atmospheric Chemistry", *Environmental Science And Technology*, Vol.9, No. 12, pp. 1048- 1053.
- [94] Atkinson, R., 1987. "A Structure - Activity relationship for the Estimation of Rate Constants for the Gas - Phase Reactions of OH Radicals with Organic Compounds", *Int. J. Chemical Kinetics*, Vol. 15, No.5, pp. 587-592.
- [95] Cox, R.A., et al., 1981. "Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Organic Compounds for Alkoxy Radicals in Oxidation of n-Butane and Simple ketones", *Environmental Science and Technology*, Vol. 15, No. 5, pp. 587-592.
- [96] Atkinson, R., et al., 1995. "Products of the Gas - Phase Reactions of O₃ with Alkenes", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No. 7, pp. 1860 - 1866.
- [97] Carter, W.P.L., et al., 1979. "Smog Chamber Studies of Temperature Effect in Photochemical Smog", *Environmental Science and Technology*, Vol. 13. No. 9, pp. 1094-1100.
- [98] Grosjean, E., et al., 1996. "Atmospheric Chemistry of 1 - Octane, 1- Decene and Cyclohexene: Gas-Phase Carbonyl and Peroxyacyl Nitrate Products", *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 1038-1947.
- [99] Paulson, S.E. and Seinfeld, J. H., "Atmospheric Photochemical Oxidation of 1- Octene: OH, O₃, and O(3_p) Reactions", *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, No.6, pp. 1165-1173.
- [100] Tuazon, E.C., et al., 1997. "Products of the Gas - Phase Reactions of O₃ with a Series of Methyl - Substituted Ethenes". *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 10, pp. 3004 - 3009.
- [101] Grosjean, E. and Grosjean, D., 1998. "The Gas -Phase Reaction of Alkenes With Ozone: Formation Yields of Carbonyls from Biradicals in Ozone-Alkene-Cyclohexane Experiments", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 20, pp. 3393-3402.
-

- [102] Grosjean, E. and Grosjean, D., 1997. "Gas-Phase Reaction of Alkenes With Ozone: Formation Yields of Primary Carbonyl and Biradicals", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 8, pp.2421-2427.
- [103] Grosjean, D. et al., 1994. "Atmospheric Chemistry of Olefins: A Product Study of the Ozone-Alkene Reaction with Cyclohexane Added to Scavenge OH", *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No. 1, pp. 186-196.
- [104] Hu, J., and Donald, H.S., 1995. "Atmospheric RO_x Radicals at an Urban Site: Comparison to a Simple Theoretical Model", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No. 6, pp. 1655-1659.
- [105] Grosjean, D., et al., 1982. "Formaldehyde and other Carbonyls in Los Angeles Ambient Air", *Environmental Science and Technology*, Vol. 16, No.5, pp. 254-262.
- [106] Klatz, B.J., et al., 1995. "Kinetic and Mechanistic Study of the Atmospheric Chemistry of Muconaldehydes", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No.9, pp. 2322-2332.
- [107] Fruerkilde, P., et al., 1998. "Ozonolysis at Vegetation Surfaces: A Source of Acetone, 4-Oxopentanal, 6-Methyl - 5- Hepten - 2 - One, and Geranyl Acetone in the Troposphere", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 11, pp. 1893-1902.
- [108] Singh, H.B., et al., 1998. "Mechanistic Studies of the Atmospheric Oxidation of Methyl Butenol by OH Radicals, Ozone and NO₃ Radicals", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 20, pp. 3547 - 2556.
- [109] Fantechi, G., et al., 1994. "Mechanistic Studies of the Atmospheric Oxidation of Methyl Butenol by OH Radicals, Ozone and NO₃ Radicals", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 20, pp. 3547-3556.
- [110] Grosjean, E., et al., 1996. "Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 2. C₁ - C₁₄ Carbonyls in Los Angeles Air", *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No. 9, pp. 2687 - 2703.
- [111] Muthuramu, K., et al., "Preparation, Analysis, and Atmospheric Production of Multifunctional organic Nitrates", *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, No. 6, pp. 1117 - 1127.
- [112] McMillan, G. R., et al., 1971. "The Photolysis and Photooxidation of Alkyl Nitrites" *Chemical Reactions in Urban Atmospheres, Proceedings of the Symposium Michigan, 1969*, pp. 35-44.
- [113] Grosjean, E., et al., 1996. "Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 3. Peroxyacetyl Nitrate and Peroxypropionyl Nitrate in Los Angeles Air", *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No.9, pp. 2704 - 2714.
-

- [114] Schmidt, R.W.H., et al., 1998. "Airborne Peroxyacetyl Nitrate (PAN) and Peroxypropionyl Nitrate (PPN) Measurements during TRACT 1992", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 7, pp. 1203-1227.
- [115] Gay, B.W., et al., 1976. "Photochemical Synthesis of Peroxyacetyl Nitrates in Gas Phase via Chlorine – Aldehyde Reaction", *Environmental Science and Tech.* Vol. 10, No. 1, pp. 82-85.
- [116] Lonneman, W.A., et al., 1982. "Calibration Procedure for PAN Based on Its Thermal Decomposition in the Presence of Nitric Oxide", *Environmental science and Technology*, Vol. 16, No. 10, pp. 655 – 660.
- [117] Brucman, P.W. and Wilher, H., 1983. "Infrared Spectroscopic Study of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) and Its Decomposition Products", *Environmental Science and Technology*, Vol. 17, No.6, pp. 352-357.
- [118] Stochwell, W.R., et al., 1995. "The Effect of Acetyl Peroxy – Peroxy Radical Reactions on Peroxyacetyl Nitrate and Ozone Concentrations", *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 14, pp. 1591-1599.
- [119] Odum, J.R., et al., 1997. "Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No.7, pp.1890 – 1987.
- [120] Sasaki, J., et al., 1995. "Formation of Mutagens from the photooxidations of 2-4-Ring PAH", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No. 5, pp. 1324-1335.
- [121] Doyle, G.J., et al., 1975. "Gas Phase Kinetic Study of Relative Rates of Reaction of Selected Aromatic Compounds with Hydroxyl Radicals in an Environmental Chamber", *Environmental Science and Technology*, Vol. 9, No.3, pp. 237 – 241.
- [122] Yamasaki, H., et al., 1982. "Effect of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, Vol. 16, No. 4, pp. 189-194.
- [123] Dickhut, R.M. and Gustafson, K.E., 1995. "Atmospheric Washout of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Southern Chesapeake Bay Region", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No. 6, pp. 1518 –1525.
- [124] Carter, W.P.L., 1996. "Condensed atmospheric Photooxidation Mechanism for Isoprene", *Atmospheric Environment*, Vol. 30, No. 24, pp. 4275-4290.
- [125] Killus, J.P. and Whitten, G.Z., 1984. "Isoprene: A Photochemical Kinetic Mechanism", *Environmental Science and Technology*, Vol. 18, No. 3, pp. 142 – 148.
- [126] Hatakeyama, S., et al., 1991. "Effect of Temperature on the Formation of Photochemical Ozone in a Propene – NO_x-Air-Irradiation System", *Environmental science and Technology*, Vol. 25, No.11, pp. 1884-1890.

- [127] Bowman, F.M. and Seinfeld, J.H., 1994. "Ozone Productivity of Atmospheric Organics", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No.D3, pp. 5309 – 5324.
- [128] Cox, R.A., et al., 1980. "Atmospheric Photooxidation Reactions. Rate, Reactivity, and Mechanism for Reaction of Organic Compounds with Hydroxyl Radicals", *Environmental Science and Technology*, Vol. 14, No. 1, pp.57-61.
- [129] Bowman, F.M. and Seinfeld, J.H., "Fundamental Basis of Incremental Reactivities Environment, Vol. 28, No. 20, pp. 3359 – 3368.
- [130] Carter, W.P.L., et al., 1995. "Environmental Chamber Study of Maximum Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds", *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 18, pp. 2499-2511.
- [131] Yang, Y.J., et al., 1995. "Uncertainties in Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds", *Environmental Organic Compounds*, *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 5, pp. 1336-1345.
- [132] Walcek, C.J., et al., 1986. "SO₂, Sulfate and HNO₃ Deposition Velocities Computed Using Regional, Landuse and Meteorological Data" *Atmospheric Environment*, Vol. 20, No.5., pp. 949-964.
- [133] Carter, W.P.L., et al., "Investigation of the Atmospheric Reactions of Chloropicrin", *Atmospheric environment*, Vol. 31, No. 10, pp. 1425-1439.
- [134] Sturges, W.T., et al., "Chemical and Meteorological Influences on Surface Ozone Destruction at Barrow, Alaska, During Spring 1989.", *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, No. 17/18, pp. 2851-2863.
- [135] Wuebbles, D.J., et al., "Evolution of Ozone Depletion Potentials for Chlorobromomethane (CH₂ClBr) and 1 - Bromo - Propane (CH₂BrCH₂CH₃). *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 2, pp. 107-113.
- [136] Querol, X., et al., "Seasonal Evaluation of Suspended Particles around Large Coal – Fired Power Station: Particulate Levels and Sources", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No.11, pp. 1963-1978.
- [137] Morawska, L., et al., 1998. "Comprehensive Characterization of Aerosols in a Subtropical Urban Atmosphere: Particle Size Distribution and Correlation with Gaseous Pollutants", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No.14/15, pp. 2467-2478.
- [138] Chow, J.C., et al., 1998. "Spatial and Temporal Variations of Particulate Precursor Gases and Photochemical Reaction Products during Sjaqs/Auspex Ozone Episodes", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 16, pp. 2835-2844.

- [139] Restad, K., et al., 1998. "Global Distribution of Sulfate in the Troposphere. A Three – Dimensional Model Study", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 20, pp. 3593-3609.
- [140] Gray, H.A. and Cass, G.R., 1998. "Source Contributions to Atmospheric Fine Carbon Particle Concentrations", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 22, pp. 3805 – 3825.
- [141] Zanetti, P., 1998. *Air Pollution Modeling; Theories, Computational Methods and Available Software*, The Looseleaf Company, Midsomer Norton, U.K., 444.
- [142] Pielke, R.A. and Uliasz, M., 1998. "Use of Meteorological Models as Input to Regional and Mesoscale Air Quality Models – Limitations and Strengths", *Atmospheric Environmental*, Vol. 32, No. 8, pp. 1455 – 1466.
- [143] Kumar, N. and Russel, A. G., 1996. "Comparing Prognostic and Diagnostic Meteorological Fields and Their Impacts on Photochemical Air Quality Modeling", *Atmospheric Environmental* Vol. 32, No. 32, pp. 1989-2010.
- [144] Reynolds, S.D. and Seinfeld, J.H., 1975. "Interim Evaluation of Strategies for Meeting Ambient Air Quality Modeling", *Atmospheric Environmental*, Vol. 9, No. 4, pp. 433-447.
- [145] Carmichael, G.R., et al., 1986. "A Second Generation Model for Regional – Scale Transport / Chemistry / Deposition", *Atmospheric Environment*, Vol. 20, No. 1, pp. 173-188.
- [146] Peters, L.K., et al., 1975. "The Current State and Future Direction of Eulerian Models in Simulating the Tropospheric Chemistry and Transport of Tropospheric Chemistry and Transport of Trace Species: A Review." *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 2, pp. 189-222.
- [147] Byun, D.W. and Dennis, R., 1995. "Design Artifacts in Eulerian Air Quality Models Evaluation of the Effects of Layer Thickness and Vertical Profile Correction on Surface Ozone Concentrations", *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 1, pp. 10-126.
- [148] Seika, M. Et al., 1998. "Ambient Background Model (ABM): Development of an Urban Gaussian Dispersion Model and Its Application to London," *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 11, pp. 1881 - 1891,
- [149] Gloab, H. et al., 1998. "Evaluation of the Emergency Dispersion Model at the Deutscher Wetterdienst using ETEX Data", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 4, pp. 4359 – 4366.
- [150] Knoth, O. and Wolke, R. 1998. "An Explicit – Implicit Numerical Approach for Atmospheric Chemistry – Transport Modeling", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 10, pp. 1785-1797,

- [151] Peterson, G. et al., 1998. "A Comprehensive Eulerian Modeling Framework for Airborne Mercury Species: Development and Testing of the Tropospheric Chemistry Module (TCM)", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 5, pp. 829 – 843.
- [152] Merz, P.H., et al., 1972. "Aerometric Data Analysis – Time Series Analysis and Forecast and an Atmospheric Smog Diagram", *Atmospheric Environment*, Vol.6, pp. 319 – 342.
- [153] McCollister, G.M. and Wilson, K.R., 1975. "Linear Stochastic Models for Forecasting Daily Maxima and Hourly Concentrations of Air Pollutants", *Atmospheric Environment*, Vol.9, pp. 417-423.
- [154] Simpson, R.W. and Layton, A.P., 1983. "Forecasting Peak Ozone Levels", *Atmospheric Environment*, Vol. 17, No. 9, pp. 1649 – 1654.
- [155] Brown, R.J. and Bilger, R.W., 1998. "Experiments on a Reacting Plume – 2. Conditional Concentration Statistics", *Atmospheric Environment*, Vol. 9, pp. 417 – 423.
- [156] Chen, J.L., et al., 1998. "Nonlinear Dynamics of Hourly ozone Concentrations: Nonparametric Short Term Prediction", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 11, pp. 1839-1848.
- [157] Hubbart, M.C. and Cobourn, W.G., 1998. "Development of a Regression Model to Forecast Ground – Level Ozone Concentration in Louisville, KY", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 14/15, pp. 2637-2647.
- [158] Davis, J. M., et al., 1998. "Modeling the Effect of Meteorology on Ozone in Houston using Cluster Analysis and Generalized Additive Models" *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No.14/15, pp. 2505 – 2530.
- [159] Chock, D.P., et al., 1975. "Time – Series Analysis of Riverside, California Air Quality Data", *Atmospheric Environment*, Vol. 9, pp. 978-989.
- [160] Hogrefe, C. et al., 1998. "Detecting Trends and Biases in Time Series of Ozonesonde Data", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 14/15, pp. 2569 – 2586.
- [161] Haas, T.C. 1998. Statistical Assessment of Spatio-Temporal Pollutant Trends and Meteorological Transport Models", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 11, pp. 1865-1879.
- [162] Derwent, R.G. et al., 1995. "Analysis and Interpretation of Air Quality Data from an Urban Roadside Location in Central London over the period from July 1991 to July 1992", *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 8, pp. 923 – 946.
- [163] Statheropoulos, M. et al., 1998. "Principal Component and Canonical Correlation Analysis for Examining Air Pollution and Meteorological Data", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 6, pp. 1087-1095.
-

- [164] Milionis, A.E. and Davies, T.D., 1994. "Regression and Stochastic Models for Air Pollution – I. Review, Comments and Suggestions", *Atmospheric Environment*, Vol. 28, No. 17, pp. 2801 – 2810.
- [165] Pryor, S.C., 1998. "A Case Study of Emission Changes and Ozone Responses", *Atmospheric Environment*, Vol.32, No. 2, pp. 123-131.
- [166] Prior, E.J., et al., 1981. "Approach to Forecasting Daily Maximum Ozone Levels in St. Louis", *Environmental Science and Technology*, Vol. 15, No. 4, pp. 430-436.
- [167] Cardenas, L.M., et al.,1998. "Correlation between CO, NO_y, O₃ and Non – Methane Hydrocarbons and Their Relationships With Meteorology during Winter 1993 on the North Norfolk Coast, U.K.", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 19, pp. 3339 – 3351.
- [168] Mosca, S. et al., 1998. "A Statistical Methodology for the Evaluation of Long – Range Dispersion Models: An Application to the ETEX Exercise", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 24, pp. 4307 – 4324.
- [169] Sen, A. and Srivastava, M., 1990. *Regression Analysis*, Verlag New York Inc., New York, 347 p.
- [170] SPSS, 1998 Base 8.0 for Window, User Guide, SPSS Inc. USA. 701p.
- [171] Kinnear, P.R. and Gray, C.D., 1996. *SPSS for Windows Made Simple*, Erlbaum (UK) Taylor and Francis, UK, 275 p.
- [172] Koutsoyiannis, A., 1989. *Ekonometri Kuramı*, Verso A.Ş., Ankara, 688. (Çev. Şenesen, Ü.ve Şenesen – Günlük, G)
- [173] SPSS, 1998. *SPSS Base 8.0, Applications Guide*, SPSS Inc. U.S.A., 371 p.
- [174] Zainal, et al., 1990 "Relationship of Non-Methane Hydrocarbons and NO_x to Ozone Formation in the Atmosphere of Bahrain", *Atmospheric Environment*, Vol. 24 A, No. 7, pp. 1915 – 1922.
- [175] Venkatram, A. et al., 1998. "The Concept of Speeches Age in Photochemical Modeling", *Atmospheric Environment*, vol. 32, No. 20, pp. 3403 – 3413.
- [176] Brace, S. and Peterson, D.L., 1998. "Spatial Patterns of Tropospheric Ozone in the Mount Rainier Region of the Cascade Mountains, USA.", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 21, pp. 3629-3637.
- [177] Carpenter, L.J., et al., 1998. "Investigation and Evaluation of the NO_x/O₃ photochemical Steady State", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 19, pp. 3353 – 3365.
- [178] Harley, R.A., et al., 1997. "Updated Photochemical Modeling for California's South Coast Air Basin: Comparison of Chemical Mechanism and Motor Vehicle Emission Inventories", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 10, pp. 2829 – 2839.

- [179] Bridgman, H.A., 1994. *Global Air Pollution: Problems for the 1990*. John Wiley and Sons Ltd, England, 255p.
- [180] Ryan, W.F., 1995. "Forecasting Severe Ozone Episodes in the Baltimore Metropolitan Area", *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 2387 – 2398.
- [181] Derwent, R.G., et al., 1998. "Observation and Interpretation of the Seasonal Cycles in the Surface Concentrations of Ozone and Carbon Monoxide at Mace Head, Ireland from 1990 to 1994", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 2, pp. 145 – 157.
- [182] Ziomas, I.C., et al., 1998. "Ozone Episodes in Athens, Greece. A Modeling Approach using Data from the MEDLAPHOT – TRACE", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 12, pp. 2313-2321.
- [183] Vukociv, F.M. and Fishman, J., 1986. "The Climatology of Summertime O₃ and SO₂ (1977 – 1981)", *Atmospheric Environment*, Vol. 20, No. 12, pp. 2423 – 2433.
- [184] Kalabokas, P.D. and Bartzis, J.G., 1998. "Photochemical Air Pollution Characteristics at the station of the NCSR – Demokritos, during the MEDCAPHOT – TRACE Campaign in Athens, Greece (20 August – 20 September 1994)", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 12, pp. 2123 – 2139.
- [185] Silibello, C., et al., 1998. "Application of a Photochemical Grid Model to Milan Metropolitan Area", *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 11, pp. 2025 – 2038.
- [186] Penkett, S.A., 1991. "Changing Ozone; Evidence for a perturbed Atmosphere" *Environmental Science and Technology*, Vol. 25, No. 4, pp. 631 – 635.
- [187] Wark, K., et al., 1998. *Air Pollution. Its origin and Control*, Addison Wesley, Longman, Inc., U.S.A., 687 p.
- [188] Derwent, R.G and Hov, Q., 1980. "Computer Modeling Studies of the Impact: Of Vehicle Exhaust Emission Controls on Photochemical Air Pollution in the United Kingdom", *Environmental Science and Technology*, Vol., 14, No. 11, pp. 1360-1366.
- [189] Costanza, V. and Seinfeld, J.H., 1982. "Optimal Emission Control Strategies for Photochemical Smog", *Environmental Science and Technology*, Vol. 16, No. 2, pp. 98-102.
- [190] Milford, J.B. et al., 1989. "A New Approach to Photochemical Pollution Control: Implications of Spatial Pattern in Pollutant Responses to Reductions in Nitrogen Oxides and Reactive Organic Gas Emissions", *Environmental Science and Technology*, Vol. 23, No. 10, pp. 1290-1301.
-

EKLER

**EK 1 : OZON TAHMİN MODELİ BİLGİSAYAR PROGRAMI
EKKRAN SUNUMU (Visual Basic 5.0 ile yazılmıştır.)**

**EK 2 : OZON TAHMİN MODELİ BİLGİSAYAR PROGRAMI
KAYNAK KODU (Visual Basic 5.0 ile yazılmıştır.)**

**EK 1 : OZON TAHMİN MODELİ BİLGİSAYAR PROGRAMI EKRAN
SUNUMU (Visual Basic 5.0 ile yazılmıştır.)**

Photo Chemical Smog Mechanism

Fotokimyasal Smog Oluşum Modeli

Cumhuriyet Üniversitesi - Çevre Mühendisliği Bölümü-2000

Aşağıdaki değişkenleri Giriniz

NO :	Sıcaklık :	NO2 :
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Rüzgar Hızı :	Yağış :	Güneş Radyasyonu :
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Nem :	O3 (t-1) :	hc (t-1) :
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Değerleri Sıfırta Program by: Orhan Çent - Lokman Tecer 2000 HESAPLA

SONUÇ :

Bu program Dr. Orhan Çent ve Prof. Dr. Feriuh Ertürk danışmanlığında, Çevre Yük. Müh. Lokman Tecer tarafından yürütülen Istanbul Kenti Fotokimyasal Smog Mekanizmasının modellenmesi konulu DOKTORA Tez Çalışması kapsamında hazırlanmıştır.

Çıkış

NO	RüzHz	Nem	Sıcak	Yağış	O3(t1)	NO2	GışRad	hc(t-1)	Log(O3(t))
<input type="text"/>									

EK 2: OZON TAHMİN MODELİ BİLGİSAYAR PROGRAMI KAYNAK KODU (Visual Basic 5.0 ile yazılmıştır.)

'MODEL'e ait Sabit Katsayılar

```
'-----  
Const c = 1.715  
Const NOxc = -0.277  
Const rzgc = 0.0845  
Const nemc = -0.008749  
Const rzg2c = -0.002302  
Const sicakc = -0.0199  
Const sicakx6c = 0.0000000003148  
Const yagisc = 0.00001191  
Const O3x2c = 0.002483  
Const O3x3c = -0.0001048  
Const NO2xGunc = 0.00008729  
Const hcc = 0.00007677
```

'MODEL programı ekran KONTROL ve ÇIKIŞ rutini

```
'-----  
Private Sub Command1_Click()  
GoTo KONTROL:  
sil:  
Text1.Text = ""  
Text2.Text = ""  
Text3.Text = ""  
Text4.Text = ""  
Text5.Text = ""  
Text6.Text = ""  
Text7.Text = ""  
Text8.Text = ""  
Text9.Text = ""  
Text10.Text = ""  
Exit Sub  
KONTROL:  
Mesaj$ = "Yalnızca birkaç değer değiştireceksiniz. Kalmasını istediğiniz hücreler  
dışında" + Chr(13) + "değiştireceğiniz ilgili hücre içine girerek eski değerler yerine  
yenisini girebilirsiniz." + Chr(13) + Chr(13) + "HEPSİNİ SIFIRLAMAK  
İSTİYORMUSUNUZ ?"  
cevap% = MsgBox(Mesaj$, 4 + 32 + 0, "HEPSİNİ SİLEYİM Mİ?")  
hatachk = 1  
If cevap% = 7 Then Exit Sub  
If cevap% = 6 Then GoTo sil:  
End Sub  
Private Sub Command3_Click()
```


EK 2 : (Devam Ediyor)

GoTo kapatcontrol:

kapat:

End

kapatcontrol:

Mesaj\$ = "ÇIKMAK İSTİYORMUSUN ?"

cevap% = MsgBox(Mesaj\$, 4 + 32 + 0, "GERÇEKTEN ÇIKMAK İSTİYORMUSUN ?")

hatachk = 1

If cevap% = 7 Then Exit Sub

If cevap% = 6 Then GoTo kapat:

End Sub

'VERİ GİRİŞ ve HESAPLAMA rutini

'-----

Private Sub Command4_Click()

On Error GoTo ErrorHandler

NOx = Val(Text1.Text)

rzg = Val(Text2.Text)

nem = Val(Text3.Text)

sicak = Val(Text4.Text)

yagis = Val(Text5.Text)

O3 = Val(Text6.Text)

NO2 = Val(Text7.Text)

Gun = Val(Text8.Text)

NO2xGun = NO2 * Gun

hc = Val(Text9.Text)

p1 = Log(NOx) * NOxc

p2 = rzg * rzgc

p3 = nem * nemc

p4 = (rzg ^ 2) * rzg2c

p5 = sicak * sicakc

p6 = (sicak ^ 6) * sicakx6c

p7 = (yagis ^ 3) * yagisc

p8 = (O3 ^ 2) * O3x2c

p9 = (O3 ^ 3) * O3x3c

p10 = NO2xGun * NO2xGunc

p11 = hc * hcc

sonuc = c + p1 + p2 + p3 + p4 + p5 + p6 + p7 + p8 + p9 + p10 + p11

Text10.Text = "Log(O3(t)) = " + Str(sonuc)

n = Space\$(10): Mid\$(n, 1, Len(NOx)) = NOx

r = Space\$(10): Mid\$(r, 1, Len(rzg)) = rzg

nm = Space\$(10): Mid\$(nm, 1, Len(nem)) = nem

sc = Space\$(10): Mid\$(sc, 1, Len(sicak)) = sicak

yg = Space\$(10): Mid\$(yg, 1, Len(yagis)) = yagis

EK 2 : (Devam Ediyor)

```
o = Space$(10): Mid$(o, 1, Len(O3)) = O3
n2 = Space$(10): Mid$(n2, 1, Len(NO2)) = NO2
gn = Space$(10): Mid$(gn, 1, Len(Gun)) = Gun
h = Space$(10): Mid$(h, 1, Len(hc)) = hc
snc = Space$(15): Mid$(snc, 1, Len(sonuc)) = sonuc
yz = n + r + nm + sc + yg + o + n2 + gn + h + snc
For i = 1 To Len(yz)
    If Mid$(yz, i, 1) = " " Then Mid$(yz, i, 1) = "_"
Next i
List1.AddItem yz
Exit Sub
ErrorHandler:
If Text1.Text = "" Or Val(Text1.Text) = 0 Then
    Mesaj$ = "OOPPPSSS..!!!!!" + Chr(13) + "NO değeri 0'a eşit olamaz !" + Chr(13) +
    "Bu değerin DOğAL LOGARİTMASI alınmak zorunda !"
    cevap% = MsgBox(Mesaj$, 64, "HATA UYARISI")
    hatachk = 1
    If cevap% = 1 Then hatachk = 0
    End If
End Sub
```

‘----- PROGRAM KAYNAK KODU SONU -----’