

İyi Ozon, Kötü Ozon

Ozon atmosferdeki hacimsel yoğunluğu çok düşük olan gazlardan biri olmasına rağmen canlı yaşamı üzerindeki ölümcül etkileri dolayısıyla bir o kadar da önemli bir gazdır.

Atmosferin stratosfer tabakasında bulunduğu Dünya'mızı

Güneş'ten gelen zararlı morötesi ışınlar karşı koruduğu için "iyi huyludur".

Troposfer tabakasının üst kısımlarında bulunduğu ise sera gazı gibi davrandığı ve küresel iklim değişimine neden olduğu için, troposferin alt kısımlarında bulunduğu da canlılar üzerinde zararlı etkileri olduğu için "kötü huyludur".

Bir Ozon Hikâyesi

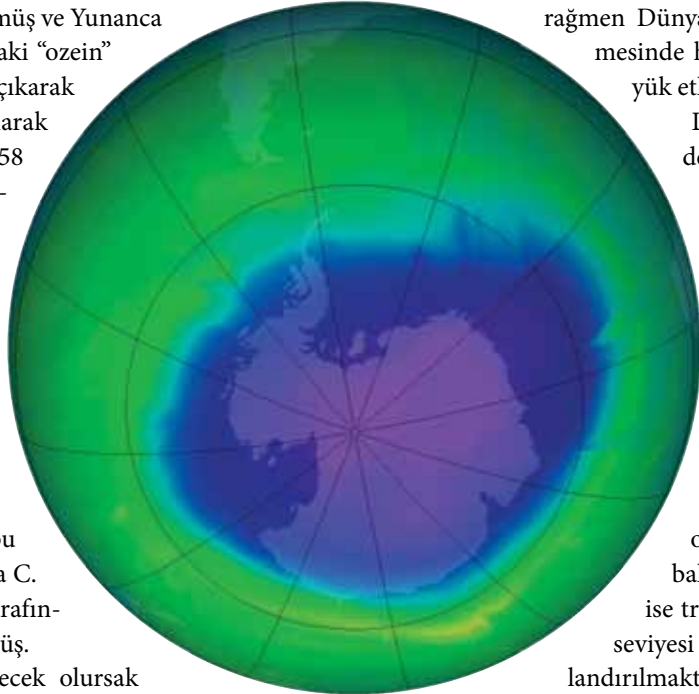
Antik çağlardan beri insanlar fırtınalar sonrası oluşan ve kendine has kokusu olan bir gazın var olduğunu farkındaydı. Homeros ünlü *İlyada* ve *Odyseia* adlı destanında fırtına sonrasında oluşan bu kokudan bahsetmiş. Homeros'tan yüzyıllar sonra ilk defa C. F. Schoenbein 1840 yılında atmosferde belirli bir kokusu olan bir gaz olduğunu ileri sürmüştü ve Yunanca kokmak anlamındaki "ozein" kelimesinden yola çıkarak bu gazı "ozon" olarak adlandırmış.

1858 yılında ise A. Houzeau tarafından ozonun yer seviyesinde de var olduğu kimyasal olarak ispatlanmış. Ozonun kimyasal formülü J. L. Soret tarafından 1865 yılında bulunmuş, bu formül iki yıl sonra C. F. Schoenbein tarafından da kabul görmüş.

Kısaca tarif edecek olursak ozon, kimyasal formülü O_3 olan üç adet oksijen (O) atomunun kovalent bağ ile birbirine bağlanmasından oluşan, oksijenden (O_2) da-

ha az kararlı bir yapıya sahip, oksitleme gücü yüksek, renksiz ve çok düşük yoğunluklarda bile fark edilebilen bir kokusu olan bir gazdır. Dünya'nın atmosferinin hacimsel olarak çok küçük bir kısmını oluşturan O_3 ($1 m^3$ havada yaklaşık olarak $7 mm^3$ -0,07 ppm- kadar O_3 bulunur), havadaki yoğunluğu çok düşük olan gazlardan olmasına rağmen Dünya'daki yaşamın sürmesinde hayli önemli ve büyük etkiye sahiptir.

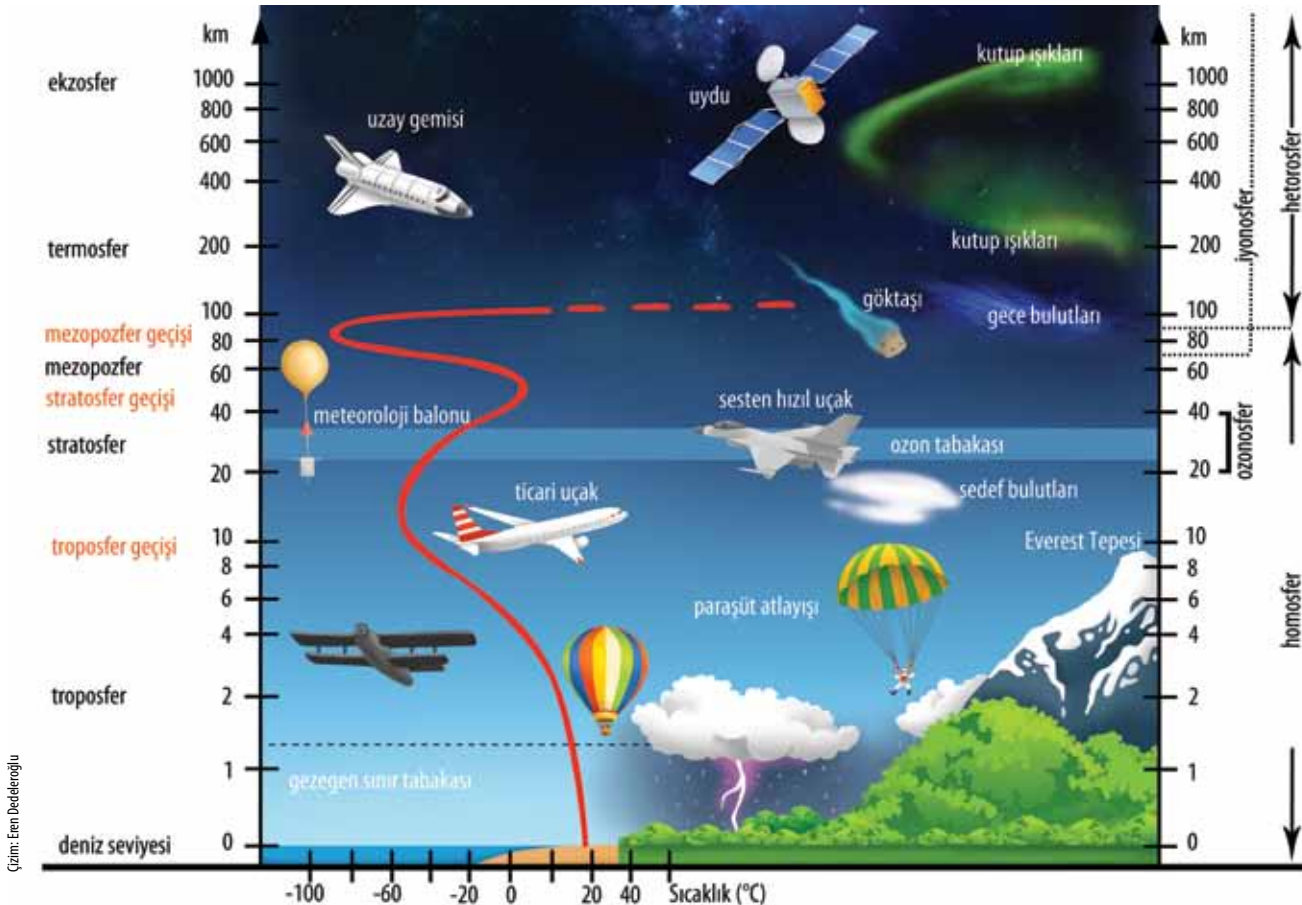
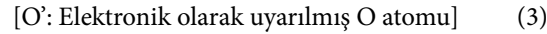
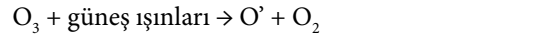
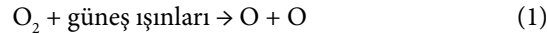
Dünya atmosferinde bulunan toplam ozonun %90'ının stratosfer tabakasında, %10'unun ise troposfer tabakasında bulunduğu tahmin edilmektedir. Stratosfer tabakasında bulunan O_3 stratosferik ozon, troposfer tabakasında bulunan O_3 ise troposferik ozon (yer seviyesi ozonu) olarak adlandırılmaktadır. Bu iki O_3 çeşidinin kimyasal yapıları aynıdır, fakat oluşma mekanizmaları, oluştukları atmosfer tabakaları ve etkileri farklıdır.



Stratosfer Tabakası ve Stratosferik Ozon

Troposferin üst sınırından itibaren 50 km yükseğe kadar çıkan tabaka "stratosfer" olarak adlandırılır. Bu katmanda su buharı olmadığı için iklim olayları görülmez, durgun özellikli hava hareketleri görülür. Bu tabakada sıcaklık, troposferin tersine, yukarı çıkıldıkça yavaş yavaş artar. Troposfer-stratosfer tabakasını ayıran geçiş tabakası olan "tropopoz" düzeyinde -50°C ile -60°C arasındaki sıcaklık, stratosferin üst sınırında 0°C düzeyine kadar artar. Bu artışın sebebi, içerdiği O_3 moleküllerinin Güneş'ten gelen morötesi ışınları soğurarak bu katmanın ısınmasına yol açmasıdır. Stratosferik ozonun çok önemli iki görevi vardır. Birincisi, yeryüzündeki yaşam için ölümcül etkilere sahip morötesi ışınları süzerek bu ışınların yeryüzüne ulaşmasını engellemek ve yeryüzündeki yaşamı, bir silahşoru öldürücü darbelerden koruyan bir kalkan gibi korumak. Ozon tabakasının bir başka önemli görevi de Dünya'nın sıcaklık dengesine yardımcı olmaktır. Güneş'ten gelen ışınları soğurarak troposfer tabakasının normalden fazla ısınmasını önler.

İngiliz bilim adamı S. Chapman tarafından 1930 yılında belirlenen ve "Chapman Mekanizması" olarak bilinen oksijenin fotokimyasal eşitlikleri, stratosferik ozonun oluşum mekanizmasını basit bir şekilde göstermektedir. Denklemleri kısaca açıklayacak olursak: Ortalama 30 km yükseklikte moleküler oksijen (O_2) Güneş'ten gelen ışınları tutar ve parçalanır (1). Atomik oksijen (O) başka bir elektron taşıyıcısı varsa O_2 ile tepkimeye girer ve ozonu oluşturur (2). O_3 güneş ışınlarını tutar ve moleküler oksijen ile atomik oksijene ayrışır (3). O_3 atomik oksijen ile tepkimeye girer ve 2 adet moleküler oksijen oluşturur (4).

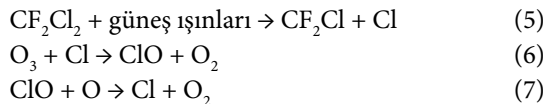


M, ozonu daha kararlı bir hale getirmek için tepkimede oluşan enerjiyi alan reaktif olmayan türleri temsil ediyor. Bunlar olmazsa ozon kendini oluşturan O'e ve O₂'ye ayrışır. M genellikle O₂ veya N₂'dir.



Dünya'nın atmosferi ve Güneş radyasyonu
Güneş radyasyonunun Dünya'nın atmosferi üzerindeki etkilerini gösteren bilgisayar çizimi. Çizimde Dünya'nın en alttaki üç katmanı (mavi dikdörtgenler), en tepede mezosfer, ortada stratosfer ve en altta stratosfer gösterilmektedir. Elektromanyetik tayf üst kısımda dir. Morötesi (UV - Ultraviyole) ışınlar (mor çizgiler) atmosfere girer ve çoğu stratosferdeki ozon tarafından emilir, fakat bu emilime rağmen bazıları yer yüzeyine erişebilir. Bazı görünür ışınlar (sarı çizgiler) troposferde bulunan gazlar ve parçacık halindeki maddeler tarafından dağıtılır. Yüzeğe çarpan görünür ışınlar daha uzun dalga boyunda kızılötesi (IR - Infrared) ışın şeklinde yeniden yayılabilir.

Stratosferik ozonun yoğunluğunda insan etkinlikleri sonucunda meydana gelebilecek değişikliklere yol açan etmenlerin en önemlisi, deodorantlardan böcek öldürücülere, yangın söndürücülerden soğutuculara kadar pek çok yerde yaygın bir şekilde kullanılan klor (Cl) ve flor (F) içeren hidrokarbonlar yani kloroflorokarbonlardır (CFC). CFC'ler troposferde çözünmezler fakat stratosferde morötesi ışınların etkisiyle ayrışır ve ortamda bulunan en reaktif maddelerden biri olan O₃ ile birleşirler. Böylece ozon tabakasında seyrelmeye yol açarlar. Ozon tabakasının seyrelmesiyle cilt kanseri vakalarının artması arasındaki ilişki yadsınamaz bir gerçektir. Bir ozon bozunum mekanizmasına örnek:



Troposfer Tabakası ve Troposferik Ozon

Yer yüzeyinden itibaren yaklaşık 12 km'ye kadar uzanan, sıcaklığın hızla ve düzenli olarak azaldığı tabakaya "troposfer" denilmektedir. Atmosferi oluşturan gazların % 75'i, kalınlığı ekvator'dan kutuplara doğru gittikçe azalan troposferde, bulunur. Su buharının yaklaşık olarak tamamı (% 99) burada olduğu için iklim olayları ancak bu katmanda görülür. Bu tabakada bulunan O₃ Dünya'dan yayılan kızıl-ötesi ışınları emer ve sera gazı olarak işlev görür. O₃'ün ışınları soğurması ve Dünya'dan yayılan kızıl-ötesi ışınlar bir denge halindedir, çünkü hava sıcaklığı Dünya'nın yüzey sıcaklığıyla eşit olduğunda net soğurma neredeyse sıfırdır. Troposferde üst seviyelere çıkıldıkça sıcaklık düşer, O₃'ün net soğurması artar ve sera etkisi daha etkili bir hale gelir. Tropopoz yani sıcaklığın en düşük olduğu yer O₃'ün sera gazı etkisinin en fazla olduğu bölgedir. Buna karşılık, stratosfer tabakasından itibaren sıcaklığın artmasıyla birlikte stratosferin orta tabakalarına doğru sera gazı etkisi negatif hale gelir. Kısaca, O₃ troposferde ve stratosferin alt tabakalarında pozitif sera gazı etkisi yaparken, stratosfer tabakasında negatif sera gazı etkisi yapar. IPCC'ye göre (*Intergovernmental Panel on Climate Change-Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli*) O₃ karbondioksitin (CO₂) ve metanın (CH₄) ardından en güçlü üçüncü sera gazı olarak kabul edilmekte ve toplam katkısının % 7 civarında olduğu tahmin edilmektedir.

O₃'ün, sera gazı olarak doğrudan etkisinin yanı sıra dolaylı bir etkisi de vardır. O₃ orman ekosisteminde ağaçların yapraklarındaki gözenekler yoluyla ağaçların dokularına girip bitki hücre metabolizmasına zarar vererek bitkilerin atmosferden CO₂ emme yeteneğini etkilemektedir, bu durumunda küresel iklim değişimini hızlandırdığı. Küresel iklim değişiminin azaltılmasında en önemli etkenlerden biri olan bitkilerin insan kaynaklı karbon salımının dörtte birini depoladığı düşünülürse, bu etkinin küresel iklim değişimini artıracığı/hızlandıracağı çok açıktır.

Troposferik Ozonun Canlılar Üzerine Etkileri

O₃ çok güçlü bir yükseltgen olmasından dolayı burun ve boğazdaki dokuları ciddi bir şekilde tahrip ederek solunum yolunu etkileyen, yüksek derecede reaktif bir gazdır. O₃'ün sudaki çözünürlüğü

çok iyi olmadığından, nefesle birlikte çekildiğinde emilime uğramadan akciğerlere giderek alveollere kadar ulaşır. Güçlü oksitleyici etkisi dolayısıyla öksürüğe, göğüste rahatsızlık hissine, hassas akciğer fonksiyonlarında bozulmaya, kırmızı kan hücrelerinin yapısının değişmesine, faranjit ve laranjite, gözde, burunda ve gırtlakta tahrişe sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalar, O₃ yoğunluğunun artmasıyla birlikte bu belirtilerin ve şiddetlerinin arttığını göstermektedir.

O₃'e maruz kalınması durumunda, en riskli grup gününü güneşin altında oynayarak geçiren çocuklardır; yaşlılar ve astım hastaları da bir risk grubu oluşturur. Ayrıca dışarıda egzersiz yapan veya çalışan her yaşta aktif insan, daha az aktif olanlara göre daha fazla O₃'e maruz kalır. O₃ seviyesinin yüksek olduğu dönemler, astım hastalarının doktora gitmelerini ve ek ilaç kullanmalarını gerektiren (astımı şiddetlendiren) bir durum olarak saptanmıştır.

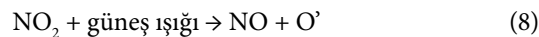
Bitkiler O₃'e insanlardan daha duyarlıdır. Fotokimyasal sisin bitkiler üzerindeki zararları ilk kez 1944 yılında ABD'de Los Angeles yakınlarındaki bitkiler üzerinde gözlemlenmiş. Daha sonra O₃'ün, bu zararların ana etkeni olduğu tespit edilmiş. O zamandan beri bitkiler üzerindeki O₃ etkileri üzerine yapılan birçok çalışmada, O₃'ün Japonya, Avrupa ve Kuzey Amerika genelinde çeşitli bölgelerde bitkilere zarar verdiği görülmüş. O₃'ün oksitleyici gücü yapraklar üzerinde beyaz, sarı ve kırmızımsı lekeler şeklinde yaralanmalara yol açmaktadır. O₃ yoğunluğu gözle görülür bir hasara neden olabilecek seviyeden daha düşük olsa bile, fotosentez işlevini azaltmakta ve bitki yapraklarındaki yaşlanmayı artırmaktadır. Bu etkilerin sonucu olarak bitkilerin büyümesi yavaşlamakta, tarım bitkilerinin hasat miktarında ve elde edilen ürünün kalitesinde azalma gözlenmektedir.

Dünyanın diğer endüstrileşmiş bölgeleri gibi Asya'da da yer seviyesi O₃ yoğunluklarının tarımsal ürünler ve doğal bitki örtüsü üzerindeki etkileri artmaktadır. Bilim insanlarının tahminlerine göre, 2020 yılında Çin'de yer seviyesi ozon miktarının daha da artacağı ve bu artış sonucunda mısır, soya fasulyesi ve buğday üretiminde % 40-60 oranında azalma olacağı öngörülmektedir. Ek olarak, EPA'nın (*Environment Protection Agency-Çevre Koruma Ajansı*) verilerine göre ABD'de bitkisel üretimde her yıl yaklaşık olarak 500 milyon dolarlık bir azalma olmasından da yer seviyesi ozon miktarının artması sorumlu tutulmakta, tüm dünyada ise aynı nedenle 26 milyar dolarlık bir zarar oluştuğundan bahsedilmektedir.

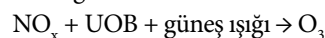
Troposferik Ozonun Oluşum Mekanizması

Troposferik ozonun bilinen kaynakları, stratosferden troposfere gelen akım (stratosferik-troposferik değişim) ve troposferde meydana gelen fotokimyasal tepkimelerdir. Stratosferden O₃ akımı genellikle orta ve yüksek enlemlerde gerçekleşir ve en aktif olduğu zamanlar kış ve erken ilkbahar dönemleridir. Bu değişimin boyutu enleme, yüksekliğe ve mevsime bağlıdır. Bunun en güzel örneği kutup burgacıdır. Antarktika'da atmosfer büyük bir hızla (yaklaşık 100 km/sa) burgaç şeklinde döner. Bu olay bir fincan çayın veya kahvenin karıştırılması düşünüldüğünde daha kolay anlaşılabilir. Kaşıkla düzgün bir şekilde karıştırılan fincanın merkezindeki nokta, kenarların dönme hareketine uymaz; o nokta hareketten yalıtılmış halde, kararlı bir durumdadır. Antarktika'da da burgacın merkezi hava akımlarından yalıtılmıştır ve buradaki hava aylarca sabit halde kalır. Bu burgaç Antarktika'da kış aylarında oluşur. Bu dönemde troposferden stratosfere doğru yükselen hava akımları olur ve troposferde O₃ yoğunluğu stratosfere nazaran çok düşük olduğu için, stratosferdeki O₃ yoğunluğu seyrelir. Kış mevsiminin sonuyla birlikte bu burgaç kaybolur ve burgacın kenarlarında toplanan hava merkeze doğru yayılır. O₃ yoğunluğu eski seviyesine döner. Ayrıca ekvator ve kutuplar arasındaki sıcaklık farkı nedeniyle, ekvator'dan kutuplara doğru kuvvetli hava akımları oluşur. Jet rüzgârları adı verilen bu hava akımlarının saatteki hızları 500 km'ye kadar ulaşır. Jet rüzgârları stratosferik-troposferik ozon değişiminin en büyük etmeni olarak kabul edilmektedir. Jet rüzgârları esnasında tabakalar arasında meydana gelen deformasyon bu değişimde ana rol oynamaktadır.

Troposferik O₃ ise azot oksitlerin (NO_x), uçucu organik bileşiklerin (UOB), karbon monoksitin (CO) ve yoğun güneş ışığının da dahil olduğu hayli karmaşık tepkimeler sonucunda oluşmaktadır. En basit şekilde, troposferik ozon NO₂ varlığında şu şekilde oluşmaktadır: NO₂ güneş ışığının varlığında bozunur, NO (azot oksit) ve O' oluşturur (8). O' O₂ ile tepkimeye girerek O₃ oluşturur (9).



Daha genel bir ifade ile:



Semih Özler 1987'de Karabük'te doğdu. 2005'te Alaplı Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2009'da Erasmus Değişim Öğrencisi olarak Finlandiya'nın Oulu Üniversitesi'nde bulundu. 2011 güz döneminde Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Küresel iklim değişimi, hava kirliliği ve kontrolü ilgilendiği konular arasındadır.

NO_x ve UOB miktarlarının yoğun olduğu ve homojen bir karışımın sağlandığı güneşli günlerde yüksek yoğunlukta troposferik ozon oluşması kaçınılmazdır. Troposferik ozon oluşumunu etkileyen bazı önemli faktörler vardır: Rüzgârın hızı ve yönü, gökyüzünün bulutluluk durumu, güneş ışınlarının temas süresi (bölgede yaşanan mevsim) ve yeterli ana malzemenin bulunması. Troposferde hava kirleticilerin fotokimyasal tepkimeleri sonucu oluşan ozon miktarı, stratosfer-troposfer ozon akımından çok daha fazladır. Hepsini toparlayacak olursak troposferdeki ozon yoğunluğu insan aktivitelerinden hayli etkilenmektedir diyebiliriz.

Son 20-30 yıldır O_3 oluşum eğilimlerinde gözlemlenen artışın nedeni, O_3 habercilerinde meydana gelen artıştır. Buz örneklerine bakıldığında yüzyılın başında troposferde bulunan CH_4 değerleri günümüzde ölçülen değerlerden çok daha düşüktür. CH_4 yoğunluğu 1900'lerin başında 900 ppb iken 1990'lı yıllarda 1800 ppb değerine ulaşmıştır. Ayrıca İsviçre'de buzullarda 1900'lü yılların başında ölçülen azot iyonları değerleri ile 1970'li yıllardaki değerler arasında 4-5 kat artış vardır.

Önümüzdeki yıllarda çözülmesi gereken en önemli çevre problemlerinden biri, insan sağlığı ve doğa üzerindeki etkisi nedeniyle, troposferik ozon düzeylerindeki büyük ölçekli artış olacaktır. Bu yüzden, gelecek yıllarda hava sahalalarının kalitelerinin bilinmesi için, yüksek hassasiyetli troposferik O_3 ölçümlerine ihtiyaç vardır. Elimizde bu şekilde O_3 kayıtları olursa troposferik kimyayı daha iyi anlayabilir ve gözlemlenen eğilimler arasında bağlantı kurabiliriz. Ayrıca alerji uzmanlarının da güncel ve doğru verilere ihtiyacı vardır, ancak böy-

le veriler yardımıyla kirleticilerin potansiyel etkilerini tahmin edebilir ve hastalarına etkilerin boyutunu söyleyebilir, böylece hastalar kirliliğin yüksek miktarlarda olduğu günlerde dış ortamlardaki etkinliklerini en aza indirebilir.

Ozon oluşumundaki artış açısından kirletici sayabileceğimiz parametreler hem doğal süreçlerle hem de insan etkileriyle oluşmaktadır. Doğal süreçler sonucu oluşan kirlilik miktarı antropojenik etkilerin oluşturduğundan daha fazladır. Fakat Dünya kendi devinimi içerisinde bu kirleticileri bir şekilde bertaraf edebilmekte, insan etkileri sonucunda yerel ölçekte ve büyük miktarda oluşan kirliliği bertaraf etmekte ise zorlanmaktadır. Dünyamızda hayatın devamı için çok önemli bir gaz olan O_3 stratosferde bize yararlı iken troposferde zararlı olmaktadır. Yeryüzündeki hayatın hassas dengeler üzerine kurulu olduğu dünyamızda, çok geç olmadan bu dengeleri koruyacak tedbirleri almalıyız. Amerikan Yerlileri'ne ait bir atasözünde de söylendiği gibi: "Ancak son ağaç kesildiğinde, son nehir kirlendiğinde, son balık avlandığında; insanlar paranın yenecek bir şey olmadığını anlayacak..."

Kaynaklar

- Acid Deposition and Oxidant Research Center, "Tropospheric Ozone: A Growing Threat", Mayıs 2006.
- Brasseur, G. P., Müller, J. E., Tie, X. ve Horowitz, L., "Tropospheric Ozone and Climate: Past, Present and Future", Present and Future of Modeling Global Environmental Change: Toward Integrated Modeling, Editörler: Matsuno T. ve Kida H., s. 63-75, 2001.
- Colbeck, I. ve Harrison, R. M., "Tropospheric Ozone" in Environmental Chemistry Cilt 3 Editör: Bowen H. J. M., s. 1-48, 1984.
- Ersoy, D. ve Sanver, S., "Ozon Tabakasının Yurtlması ve Dünya İçin Önemi" *Ekoloji Dergisi*, Sayı 10, Ocak-Şubat-Mart 1994.
- Guicherit, R. ve Roemer, M., "Tropospheric ozone trends", *Chemosphere - Global Change Science*, Cilt 2, Sayı 2, s. 167-183, Nisan 2000.
- Krzyszcin, J., Krizan, P. ve Jaroslowski, J., "Long-term changes in the tropospheric column ozone from the ozone soundings over Europe", *Atmospheric Environment*, Cilt 41, Sayı 3, s. 606-616, Ocak 2007.
- Özler, S. ve Akdağ, E., "Barbaros Bulvarı Üzerinde Taşıt Kaynaklı Emisyon Envanterinin Hesaplanması, Emisyonların Çevreye ve İnsan Sağlığına Olan Etkilerinin İncelenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Lisans Bitirme Tezi, Haziran 2010.
- Sillman, S., "Overview: Tropospheric ozone, smog and Ozone-NOx-VOC sensitivity", Research Scientist, University of Michigan.
- Suorsa, M., Jokela, A., Sarjala, T., Manninen, S. ve Huttunen, S., "Ozone-induced free polyamine response in Scots pine in northern Finland", *Environmental Pollution*, Cilt 119, Sayı 3, s. 279-281, Ekim 2002.
- http://www.columbia.edu/itc/chemistry/chem-c2407/hw/ozone_kinetics.pdf
- <http://www.dmi.gov.tr/2006/arastirma/arastirma-ozon-atmosferinyapisi.aspx>
- <http://www.dmi.gov.tr/2006/arastirma/arastirma-ozon-troposferikozon.aspx>
- <http://www.newscientist.com/article/dn6685-city-deaths-rise-with-ozone-levels.html>
- <http://www.physorg.com/news200304719.html>
- <http://www.sciencedaily.com/releases/2006/02/060216232715.htm>
- <http://www.sciencedaily.com/releases/2006/03/060319183843.htm>
- <http://www.sciencedaily.com/releases/2007/07/070725143612.htm>
- <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/12/081209085628.htm>
- <http://www.sciencedaily.com/releases/2009/08/090806141716.htm>
- <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=air-pollution-goes-round-and-round>

