

DERLEME YAZISI

YARI-UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ATMOSFERDE GAZ-PARTİKÜL ARASINDAKİ DAĞILIMLARI**Nedim Vardar***Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çarşı, Balıkesir***Geliş Tarihi: 15.03.2001****GAS-PARTICLE PARTITIONING OF SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (SOCs) IN THE ATMOSPHERE**

SUMMARY: Many of the most harmful organic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenils (PCBs), polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), have vapor pressures in the range of 10^{-1} - 10^{-7} mm Hg at ambient conditions. Therefore, these semivolatile organic compounds (SOCs) demonstrate significant partitioning between the gas phase and sorption in and on atmospheric particulate matter. Since atmospheric fate of a compound is strongly dependent on the phase in which it exists, knowledge of gas-particle partitioning is important to understand the effects of these organic compounds in the environment. In this article, theories and equations on the gas-particle partitioning are explained in detail and the results obtained from several field and laboratory studies are discussed.

ÖZET: Polisiklik (çok halkalı) aromatik hidrokarbonlar (PAHs), poliklorlu bifeniller (PCBs), poliklorlu dibenzodioxinler (PCDDs) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDFs) gibi çevre ve insan sağlığı için çok zararlı olan organik bileşiklerin birçoğu çevre koşullarında 10^{-1} - 10^{-7} mm Hg buhar basıncına sahiptirler. Bu yüzden, bu yarı uçucu organik bileşikler gaz fazı ile atmosferik partiküller üzerine adsorpsiyon veya absorpsiyon şeklinde bir dağılım gösterirler. Bir bileşiğin atmosferdeki akıbeti onun hangi fazda bulunduğuyla yakından ilişkili olduğundan gaz-partikül dağılımı hakkındaki bilgiler bu organik bileşiklerin çevreye olan etkilerinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Bu makalede, gaz-partikül dağılımı ile ilgili teori ve modeller detaylı bir şekilde açıklanmakta, arazide ve laboratuvarında yapılmış çeşitli çalışmaların sonuçları değerlendirilmektedir.

GİRİŞ

Kaynama noktaları 100-450 °C arasında ve buhar basınçları çevre sıcaklıklarında 10^{-1} - 10^{-7} mm Hg olan yarı uçucu organik bileşikler atmosferde ya gaz ya da partiküller üzerine tutunmuş halde bulunurlar. Polisiklik (çok halkalı) aromatik hidrokarbonlar (PAHs), poliklorlu bifeniller (PCBs), poliklorlu dibenzodioxinler (PCDDs), poliklorlu dibenzofuranlar (PCDFs) ve pestisitler bu yarı uçucu organik bileşiklerin en önemli olanlarıdır. Bu bileşiklerin atmosferdeki davranışlarını ve akıbetlerini belirleyen en önemli fiziksel-kimyasal proses gaz-partikül dağılımıdır. Örneğin, yarı uçucu organiklerin kuru ve yağ çökeltme prosesleriyle giderimleri, fotokimyasal bozunma oranları ve atmosferde uzun mesafeli taşınmaları, onların gaz-partikül dağılımları ile yakından ilişkilidir. Bu dağılımın tabiatının belirlenebilmesi için oldukça yoğun olan bir ilgi vardır. Yarı uçucu organik bileşiklerin kentsel ve kırsal partiküller üzerine olan gaz-partikül dağılımları çeşitli arazi (1-5) ve laboratuvar (6,7) çalışmalarıyla incelenmiştir. Arazide yapılan çalışmalarda genelde partikülleri toplayan filtre ve gazları toplayan adsorbantın

(XAD-2, PUF) kullanıldığı Hi-Vol nümune alma tekniği kullanılmıştır. Laboratuvarında yapılan çalışmalarda ise daha önceden toplanmış olan partiküller sabit sıcaklık ve nisbi nemde, saf hava veya azot gazı içinde bulunan belirli konsantrasyonlardaki PAH bileşiklerine tabi tutulmuşlardır. Bu çalışmada yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferdeki gaz ve partikül fazları arasındaki dağılımları ile ilgili çeşitli teorilere dayandırılan modellerin açıklanması ve uygulamada elde edilmiş sonuçların değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

GAZ-PARTİKÜL DAĞILIMI İLE İLGİLİ TEORİ VE MODELLER

Yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferdeki gaz-partikül dağılımları üzerine olan araştırmalar son yıllarda oldukça yoğunlaşmıştır. Yıllardan beri bu dağılım, Langmuir'in gaz-partikül denge teorisine dayandırılmıştır. Fakat son zamanlarda yarı uçucu organiklerin atmosferdeki aerosollerin organik kısımlarına absorpsiyonunun da bu gaz-partikül dağılımında önemli bir rol oynadığı ileri sürülmüştür (2,8,9).

Gaz-partikül dağılımı ile ilgili üç önemli model geliştirilmiştir. Birinci modelde Junge (10), bu dağılımı partikül yüzey alanı konsantrasyonu (θ , cm^2 aerosol/ cm^3 hava) ve bileşiğin buhar basıncı (P_L^0 , torr) ile ilişkilendirmiştir.

$$\phi = \frac{c\theta}{(P_L^0 + c\theta)} \quad (1)$$

Burada , ϕ = Partikül fazındaki bileşiklerin fraksiyonu
 $c = 17.2 \text{ Pa.cm} = 0.13 \text{ torr.cm}$

Bu modelin temeli lineer Langmuir izotermine dayanmaktadır. Burada adsorpsiyonun fiziksel olduğu ve denge durumunda partikül fazındaki bileşiklerin %100 gaz fazına geçebileceği kabulü yapılmıştır.

İkinci eşitlikle, Yamasaki ve diğerleri (5) gaz-partikül dağılımının sıcaklığın ve aerosol konsantrasyonunun bir fonksiyonu şeklinde ifade edilebileceğini göstermişlerdir. Bu dağılım prosesi

$$A + \text{TSP} = F$$

şeklinde özetlenmiş ve dağılım katsayısı aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$K = \frac{A(\text{TSP})}{F} \quad (2)$$

Burada; K = Gaz-partikül dağılım katsayısı ($\text{m}^3/\mu\text{g}$)
 A = Ölçülen gaz fazı konsantrasyonu (ng/m^3)
 F = Ölçülen partikül fazı konsantrasyonu (ng/m^3)
 TSP = Toplam askıda katı madde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Yamasaki ve diğerleri (5), adsorpsiyon için elverişli partikül yüzey alanı konsantrasyonun TSP ile doğru orantılı olduğunu kabul ederek Junge modelini uygulanması daha kolay olan bir model haline dönüştürmüşlerdir. Çünkü TSP' nin belirlenmesi partikül yüzey alanı konsantrasyonuna (θ) göre çok daha kolaydır. Bununla birlikte böyle bir kabulün yapılabilmesi için partikül karakteristiğinin ve boyut dağılımının yaklaşık sabit olması gerektiği Pankow (11) tarafından vurgulanmıştır.

Eşitlik (2), iki faz dağılımını göstermede kullanılan genel notasyonun tersi bir durumunu göstermektedir. Bu eşitliğe göre dağılım katsayısındaki bir artış, partikül fazında bir azalmanın olması durumunu göstermektedir. Bu nedenle Pankow (12), bu dağılım katsayısını aşağıdaki şekilde yeniden tanımlamıştır.

$$K_p = \frac{1}{K} = \frac{F/TSP}{A} \quad (3)$$

Burada K_p bir denge sabitidir ve partikül fazındaki konsantrasyon ile gaz fazındaki konsantrasyon oranının bir ölçüsüdür.

Yamasaki modelinin sıcaklığa bağlı formu aşağıdaki gibidir:

$$\log K_p = \frac{m_p}{T} + b_p \quad (4)$$

Bu modeldeki eğim (m_p) ve kesim noktası (b_p) için termodinamik ifadeler Pankow (11) tarafından irdelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

$$m_p = \frac{Q_1}{2.303 \cdot R} - \frac{T_{amb}}{4.606} \quad (5)$$

Burada;
 Q_1 = Partikül yüzeyinden olan desorpsiyonun entalpisini (kJ/mol)
 R = Gaz sabiti (8.314×10^{-3} kJ/K.mol)
 T_{amb} = Ortalama çevre sıcaklığı ($^{\circ}K$)

$$b_p = \log \frac{A_{TSP} \cdot t_0}{275 \cdot (M/T_{amb})^{1/2}} + \frac{1}{4.606} \quad (6)$$

Burada;
 M = Bileşiğin moleküler ağırlığı (g/mol)
 A_{TSP} = Partiküler maddenin spesifik yüzey alanı ($cm^2/\mu g$)
 t_0 = Moleküler vibrasyon süresi (s)

Yukarıdaki eşitlikler, m_p 'nin partikül yüzeyinden olan desorpsiyonun entalpisine bağlı olduğunu ve b_p 'nin partiküler maddenin spesifik yüzey alanı tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Pankow (12), verilen bir bileşik sınıfı için, b_p 'nin tek bir bileşiğin özelliğinden hemen hemen bağımsız olduğunu göstermiştir.

Bidleman ve Foreman (6), Junge (Model 1) ve Yamasaki (Model 2) Modellerini irdelenmiş ve bu iki modelin temelde aynı olduğunu göstermişlerdir.

Gaz-partikül dağılımı ile ilgili üçüncü model en çok kullanılanıdır. Çünkü tek bir numune üzerinde çalışılmakta, dolayısıyla atmosferik şartlarda ve partikül karakteristiklerinde olan dalgalanmalar minimize edilmiş olmaktadır. Bu modelle, hem

adsorpsiyonun hem de absorpsiyonun önemli olduğu kabulü ile dağılım katsayısı (K_p), buhar basıncının (P_L^0) bir fonksiyonu olarak belirli bir numune için incelenebilir.

$$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r \quad (7)$$

Üçüncü modelin teorik ifadesi Pankow (8) tarafından, her iki sorpsiyon mekanizmasının işler olması durumu için aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$K_p = \frac{N_s A_{TSP} T \exp(Q_1 - Q_v)/RT}{P_L^0 1600} + \frac{f_{om} 760RT}{P_L^0 MW_{om} \zeta 10^6} \quad (8)$$

Burada; P_L^0 = Bileşiğin buhar basıncı (torr)
 N_s = Adsorpsiyon kısımları yüzey alanı konsantrasyonu (site/cm²)
 A_{TSP} = Toplam partikül maddenin spesifik yüzey alanı (m²/µg)
 Q_1 = Partikül yüzeyinden olan desorpsiyonun entalpisi (kJ/mol)
 Q_v = Buharlaştırma entalpisi (kJ/mol)
 R = Gaz sabiti = 8.314 x 10⁻³ kJ/mol
 T = Sıcaklık (°K)
 f_{om} = Aerosolün organik maddeden oluşan kısmının fraksiyonu
 MW_{om} = Toplam partiküler maddedeki organik kısmın ortalama moleküler ağırlığı (g/mol)
 ζ = Organik madde fazındaki bileşiğin aktivite katsayısı

Yukarıdaki eşitliğin birinci terimiyle, toplam partiküler madde (TSP) yüzey alanı üzerine olan adsorpsiyon, ikinci terimiyle ise TSP 'nin organik madde kısmına olan absorpsiyon temsil edilmiştir.

YAPILMIŞ ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE SONUÇLAR

Yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferdeki gaz-partikül dağılımlarının incelenmesinde en çok kullanılan model dağılım katsayısı (K_p) değerinin buhar basıncı (P_L^0) ile ilişkilendirildiği üçüncü modeldir. Ölçümler sonucu bulunan gaz ve partikül fazlarındaki yarı uçucu organik madde konsantrasyonları K_p değerinin hesaplanmasında kullanılır. Hesaplanan K_p değerlerini buhar basıncı (P_L^0) değerleriyle logaritmik bir grafikte gösterilir ve bu organik bileşiklerin atmosferdeki durumlarının değerlendirilmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin kullanıldığı çeşitli çalışmalarda elde edilmiş m_r ve b_r değerleri Tablo1. de verilmiştir. Bu tablodan görüleceği gibi m_r ve b_r değerleri aynı araştırma grubu tarafından aynı şehirde yapılmış olsa dahi farklılık göstermektedir. Partiküler madde karakteristiklerindeki (partiküler madde kaynağı, yaşı, büyüklüğü, çapı) değişiklikler ve meteorolojik şartlardaki (sıcaklık, nisbi nem, rüzgar hızı ve yönü) farklılıklar bu farklı değerlerin elde edilmesinde önemli rol oynamış olabilirler.

Yarı uçucu organik bileşiklerin hava ile su yüzeyleri arasındaki dağılımı iyi bir şekilde anlaşılması için rağmen (13), bunların gaz-partikül fazları arasındaki dağılımı yoğun çalışmalara rağmen henüz tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Birçok durumda bu

dağılımda adsorpsiyon veya absorpsiyon prosesinin mi daha baskın olduğu açık bir şekilde belirlenebilmiş değildir. Son beş yıla kadar yapılan çalışmalarda bu dağılımda adsorpsiyon prosesinin rol oynadığı kabul edilmiş ve teoriler buna bağlı olarak geliştirilmiştir. Fakat yakın zamanda gerçekleştirilen çalışmalarda absorpsiyonun partiküler madde üzerine olan adsorpsiyondan daha önemli olduğu fikri hakim olmuştur.

Tablo 1. Çeşitli Çalışmalarda Elde Edilmiş m_r ve b_r Değerleri

m_r	b_r	Bileşik Tipi	Yer	Referans
-1.03	-8.11	PAHs	Osaka	(5)
-1.18	-9.06	PAHs	Columbia	(6)
-0.59	-5.08	PAHs	L.Superior	(14)
-0.86	-7.25	PAHs	Portland	(3)
-0.89	-6.64	PAHs	Portland	(15)
-0.69	-6.35	PAHs	Baltimore	(16)
-0.98	-7.16	PAHs	Oregon Coast	(3)
-1.15	-9.7	PCDDs ve CFs	Bloomington	(17)
-0.86	-7.29	Alkanlar	Denver	(18)
-0.87	-6.95	Alkanlar	Portland	(15)
-0.61	-5.55	PAHs	L.Superior	(19)
-0.76	-6.71	PAHs	Denver	(18)
-0.95	-7.87	PCBs	Denver	(18)
-0.93	-7.11	Pestisitler	Denver	(18)
-0.70	-6.07	PAHs	Chicago	(7)
-1.03	-7.76	PAHs	Green Bay	(7)
-1.04	-10.3	PAHs	Elizabeth River	(20)
-0.97	-10.5	PAHs	York River	(20)
-1.03	-10.9	PAHs	Hampton	(20)
-0.65	-7.67	PAHs	Haven Beach	(20)
-0.51	-4.28	PCBs	Chicago	(21)
-0.64	-3.47	PAHs	Chicago	(21)
-0.67	-3.71	PAHs	Lake Michigan	(21)
-0.79	-5.42	PAHs	Chicago	(22)

Pankow (8), üçüncü modelin uygulanmasından elde edilen eğimin (m_r) anlamını incelemiş ve denge durumunda bu değerin -1 olması gerektiğini ileri sürmüştür. Bu nedenle yakın zamana kadar yapılan çalışmalarda -1 den farklı çıkan eğim değerleri için ya denge durumunun mevcut olmadığı ya da deneysel hataların bu farklı değerlerin eldesinde rol oynadığı şeklinde yorumlarda bulunulmuştur. Fakat son zamanlardaki çalışmalarda elde edilen bulgular ışığında -1 değerinin denge durumu için gerekli olmadığı ve yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferdeki gaz-partikül dağılımlarının dengede olduğu sonucu çıkarılmıştır (9,21,22).

KAYNAKLAR

1. Bidleman T.F., Billings W.N., ve Foreman W.T. "Vapor-Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds: Estimates From Field Collections," Environ. Sci. Technol. Vol. 20, 1038-1043, 1986.
2. Liang C. ve Pankow J.F., "Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds to Environmental Tobacco Smoke: Partitioning Coefficient Measurements by Desorption and Comparison to PAHs Particulate Material," Environ. Sci. Technol. Vol 30, 2800-2805, 1996.
3. Ligocki M.P., ve Pankow J.F., "Measurements of Gas/Particle Distributions of Atmospheric Organic Compounds," Environ. Sci. Technol. Vol. 23, 75-83, 1989.
4. Vardar N., Tasdemir Y., Odabasi M., et. al., "Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an Urban Atmosphere", Environmental Research Forum, Vol. 7-8, 299-304, 1997.
5. Yamasaki H., Kuwata K., ve Miyamoto H., "Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," Environ. Sci. Technol. Vol. 16, 189-194, 1982.
6. Foreman W.T., ve Bidleman T.F., "An Experimental System for Investigating Vapor Particle Partitioning of Trace Organic Pollutants," Environ. Sci. Technol. Vol. 18, 837-845, 1987.
7. Cotham W.E., "Chemical and Physical Processes Affecting the Transport and Fate of Semivolatile Organic Contaminants in the Environment," Ph.D. Thesis, Department of Chemistry , University of South Carolina, 1990.
8. Pankow J.F., "An Absorption Model of Gas- Particulate Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere," Atmospheric Environment. Vol 28, 185-188, 1994.
9. Goss K., ve Schwarzenbach R.P., "Gas-Solid and Gas-Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants" Environ. Sci. Technol. Vol 32, 2025-2032, 1998.
10. Junge C.E., " Basic Considerations in the Atmosphere as Related to the Fate of Global Pollutants" Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, Wiley. New York, 7-26, 1977.

11. Pankow J.F., "Review and Comparative Analysis of the Theories on Partitioning Between the Gas and Aerosol Particulate Phases in the Atmosphere," *Atmospheric Environment* Vol.22, 2275-2283, 1987.
12. Pankow J.F., "Common y-Intercept and Single Compound Regressions of Gas-Particulate Partitioning Data vs 1/T," *Atmospheric Environment*. Vol 25A, 2229-2239, 1991.
13. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M. ve Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Science, New York, 1993.
14. McVeety B.D. ve Hites R.A. "Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Water Surfaces: A Mass Balance Approach," *Atmospheric Environ.* Vol. 22, 511-536, 1988.
15. Hart K.M., "A Study of Atmospheric n-alkanes and PAHs and Their Distributions Between the Gaseous and Particulate Phases," Ph.D. Thesis, Oregon Graduate Institute of Science and Technology, 1989.
16. Benner B.A., Gordon G.E., ve Wise S.A., " Mobile Sources of PAHs:A Roadway Tunnel Study," *Environ. Sci. Technol.* Vol 23, 1269-1278, 1989.
17. Eitzer B.D. ve Hites R.A., "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Ambient Atmosphere of Bloomington, Indiana." *Environ. Sci. Technol.* Vol 23, 1389-1395, 1989.
18. Foreman W.T., ve Bidleman T.F., "Semivolatile Organic Compounds in the Ambient Air of Denver, Colorado." *Atmospheric Environment* Vol 24A, 2405-2416, 1990.
19. Baker J.E., ve Eisenreich S.J., "Concentrations and Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls Across the Air-Water Interface of Lake Superior," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, 342-352, 1990.
20. Gustafson K.E., ve Dickhut R.M., "Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay," *Environ. Sci. Technol.* Vol 31, 140-147, 1997.
21. Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., ve Eisenreich, S.J., "Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium," *Environ. Sci. Technol.*, Vol 32, 251-257, 1998.
22. Vardar N., "Characterization of Atmospheric Concentrations of PAHs and Their Gas-Particle Partitioning," Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology. 1998