

İZMİR ATMOSFERİNDE FORMALDEHİT KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ

Remzi SEYFİOĞLU, Mustafa ODABAŞI

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Kaynaklar Kampüsü, 35160 Buca-İzmir

ÖZET

Kimyasal madde olarak değişik endüstrilerde geniş kullanım alanı bulan formaldehit aynı zamanda yakma sistemlerinden eksik yanma ürünü olarak atmosfere atılmaktadır. Formaldehitin diğer kaynakları atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlar ve bitkilerdir. Formaldehitin $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün üzerindeki konsantrasyonlarda sağlık üzerine doğrudan olumsuz etkileri olduğu, daha yüksek konsantrasyonlara veya daha uzun maruz kalınması durumunda ise astım ve kanser sebebi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kent havasındaki formaldehit konsantrasyonlarının belirlenmesi önem kazanmaktadır.

İzmir atmosferindeki formaldehit konsantrasyonlarının belirlenmesi için Bornova'da bulunan bir örnekleme istasyonunda Mayıs-Haziran 2002 döneminde 15 adet dış hava örneği toplanmıştır. Toplanan örnekler asetilaseton yöntemiyle kolorimetrik olarak analizlenmiştir. Ölçümleme döneminde atmosferdeki formaldehit konsantrasyonu 7.4 ppbv ile 23.7 ppbv arasında değişmiştir (15.3 ± 5.3 ppbv, ortalama \pm standart sapma). İzmir havasındaki formaldehit konsantrasyonlarının dünyanın değişik bölgelerinde ölçülenlere kıyasla yüksek olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu organik bileşikler, formaldehit.

ABSTRACT

Formaldehyde is commonly used as a chemical in different industries. It is also emitted into the atmosphere from combustion systems as a result of incomplete combustion. Other sources of formaldehyde are photochemical reactions in the atmosphere and vegetation.

Above $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ formaldehyde has adverse health effects and for long term exposure or exposure to higher concentrations may cause cancer and asthma. Therefore, it is important to determine the formaldehyde concentrations in urban atmospheres.

Fifteen air samples were collected at a sampling site in Bornova during May and June 2002 period to determine the formaldehyde concentrations in Izmir air. Collected samples were analyzed using a colorimetric method (acetylacetone method). Formaldehyde concentrations ranged between 7.4 and 23.4 ppbv (15.3 ± 5.3 ppbv, average \pm SD) during the sampling period. It was observed that the formaldehyde concentrations in Izmir air were relatively higher compared to those measured at other sites around the world.

Key words: Volatile organic compounds, formaldehyde

GİRİŞ

Formaldehit, canlılar üzerinde toksik ve kanserojen etkiye sahip olan bir kirleticidir. Hava kalitesinin korunması yönetmeliğinde de gaz yakıt yakan tesisler için sınırlaması olan bir kirletici parametredir. Gaz yakıtlı yakma sistemlerinde ve motorlu taşıtlarda eksik yanma sonucu ortaya çıkan formaldehit (HCHO) aynı zamanda proses emisyonları şeklinde de atmosfere atılmaktadır (Seinfeld ve Pandis, 1998; CPSC, 1997). Formaldehitin diğer kaynakları da atmosferdeki organik bileşikler ve azot oksitlerin de yer aldığı fotokimyasal reaksiyonlar ve bitkilerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986). Formaldehit atmosferde gaz fazda ve partiküller üzerinde adsorblanmış/absorblanmış halde bulunabilmektedir (Klippel ve Warneck, 1980; Kalinic ve Vadjic, 2000). Atmosferdeki gaz fazdaki formaldehit konsantrasyonları bir çok ülkede kapsamlı olarak ölçülmüş ve rapor edilmiştir (Viskari vd, 2000; Khare vd, 1997; Anderson vd, 1995; Beaz vd, 1994; Sakugawa ve Kaplan, 1993). Fakat ülkemizde yapılmış olan kapsamlı bir çalışma mevcut değildir. Atmosferdeki formaldehit kuru ve ıslak birikim gibi mekanizmalarla diğer çevresel ortamlara (toprak, vejetasyon, yüzeysel sular) taşınarak bu ortamların da kirlenmesine neden olmaktadır (Bidleman, 1988; Hoff vd., 1994; Odabaşı vd., 1999).

Bu çalışmada seçilen bir noktada İzmir atmosferindeki formaldehit konsantrasyonları ölçülmüştür. Sonuçlar dünyanın değişik bölgelerinde ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsünde bulunan ölçüm istasyonunda Mayıs-Haziran 2002 döneminde 15 adet dış hava örneği toplanmıştır. Güneş Enerjisi Enstitüsü, Bornova da Ege Üniversitesi Kampüsü yakınlarında, Ege Üniversitesi Lojmalarındaki koruluğun içindedir. İzmir-Ankara yoluna yaklaşık 250 m, İzmir-İstanbul yoluna yaklaşık 750 m mesafededir. Örnekleme yaklaşık 24 saatlik periyodlar halinde yapılmıştır. Meteorolojik parametreler (sıcaklık, rüzgar hızı ve yönü, nispi nem) örnekleme platformunda bulunan ölçüm cihazları ile eşzamanlı olarak ölçülmüştür.

Gaz fazdaki formaldehit örnekleme örnekleme probu, ön filtre, yıkama şişesi, gaz sayacı ve vakum pompasından oluşan bir düzenek yardımıyla yapılmıştır. Örnekleme debisi yaklaşık olarak 1400 ml/dk'dır.

Toplanan formaldehit örnekleri kolorimetrik bir yöntem olan asetilaseton yöntemi ile analizlenmiştir. Asetilaseton ve amonyum, formaldehit ile birleşerek renkli bir ürün olan Diacetyl Dihydro Lutidine (DDL) oluşturmaktadır. Bu reaksiyon yaklaşık 50 °C da 30 dakikada tamamlanmaktadır. Oluşan rengin yoğunluğu spektrofotometrede 412 nm'de okunmuştur (Klippel and Warneck, 1980).

SONUÇLAR

Ölçümleme döneminde atmosferdeki formaldehit konsantrasyonu 7.4 ppbv ile 23.7 ppbv arasında değişmiştir (15.3 ± 5.3 ppbv, ortalama \pm SS) (Tablo 1).

Tablo 1. Mayıs 2002-Haziran 2002 Döneminde Ölçülen Meteorolojik Parametreler ve Formaldehit Konsantrasyonları

Örnek	Rüzgar Hızı (m/s)	Rüzgar Yönü	Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)	Formaldehit Kons. (ppbv)	Formaldehit Kons. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	1.5	W	19.9	56.7	10.7	13.3
2	2.1	WSW	21.7	46.2	9.5	11.8
3	2.3	NE	23.9	41.9	12.3	15.2
4	4.2	NE	24.8	38.7	9.3	11.4
5	2.3	NE	24.8	48.1	7.4	9.0
6	1.8	NE	23.6	54.8	12.1	15.0
7	2.2	NE	23.6	58	14.9	18.4
8	1.7	WSW	23.7	53.7	14.6	18.0
9	2.1	SW	27.0	32.5	19.4	23.7
10	2.3	WSW	21.3	52.8	14.5	18.0
11	4.1	NNE	22.5	22.3	15.3	19.0
12	4	NE	23.4	17.7	23.7	29.3
13	2.8	NNE	25.4	21.4	21.1	25.9
14	3.7	NNE	26.4	24.2	23.2	28.3
15	4.8	NNE	26.4	38.4	21.6	26.4

İzmir havasındaki formaldehit konsantrasyonlarının dünyanın değişik bölgelerinde ölçülenlere kıyasla yüksek olduğu gözlenmiştir (Tablo 2).

Ölçüm sonuçları Tablo 2 de verilen dünyanın değişik yerlerindeki formaldehit konsantrasyonlarıyla kıyaslandığında diğer kentlerle konsantrasyon açısından zaman zaman benzerlikler göstermektedir. Ölçümlerin kent merkezinde yapılmamış olmasına rağmen örnekleme noktasının kent havası özelliklerine daha yakın olduğu gözlenmektedir.

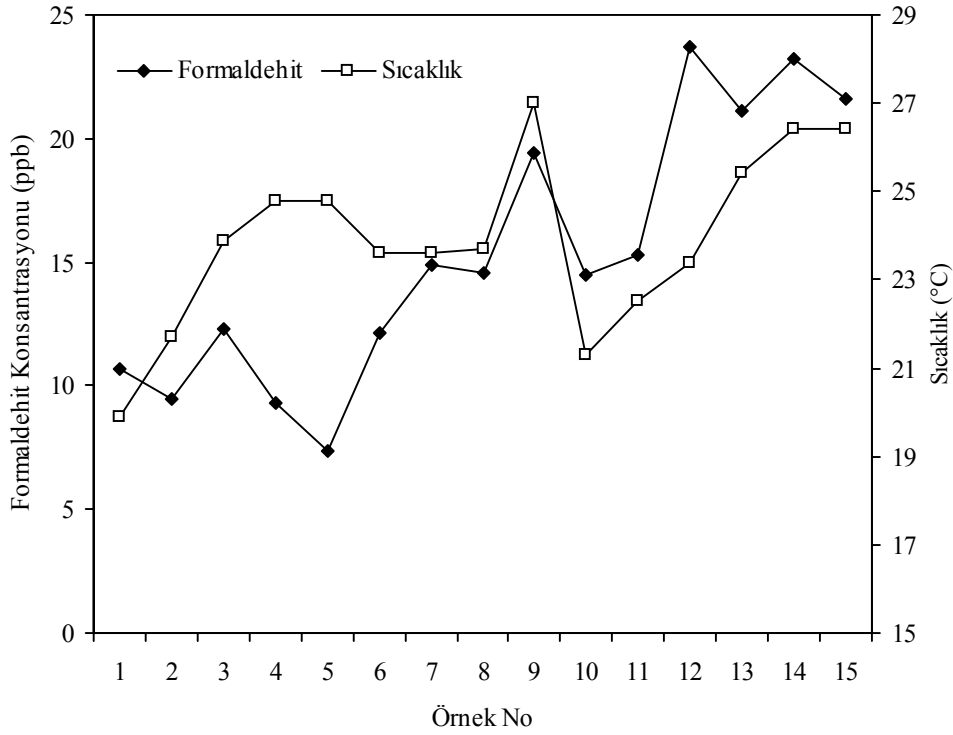
Ölçüm noktası kent dışında olmasına rağmen, dünyanın değişik yerlerinde yapılan kırsal alan ölçümleriyle kıyaslandığında formaldehit konsantrasyonları (0.03-6 ppbv) yaklaşık 4 kat daha yüksek bulunmuştur. Bunun ölçüm noktasının İzmir'i İstanbul ve Ankara'ya bağlayan en önemli iki karayoluna ve Kent merkezine çok uzak olamamasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Gözlenen konsantrasyonlar büyük olasılıkla trafikten kaynaklanan formaldehit emisyonlarından etkilenmiştir.

Tablo 2. Dünyanın değişik yerlerinde ölçülen formaldehit konsantrasyonları (ppbv) (Khare vd., 1997)

Ölçüm yeri	Konsantrasyon	Referans
Pacific Ocean (Deniz havası)	0.2-0.8	Fushimi ve Miyake (1980)
CapePointGüneyAfrika(Deniz havası)	0.2-1.0	Neitzert ve Seiler (1981)
Atlantik Okyanusu açıkları (Deniz havası)	0.12-0.33	Lowe ve Schmidt (1983)
Pasifik Okyanusu (Deniz havası)	0.50-0.80	Arlander ve diğerleri. (1990)
Los Angeles California (Kent havası)	150	Altshuller ve Mcperson (1963)
Claremont, California (Kent havası)	16-19	Tuazon ve diğerleri., (1981)
New York city (Kent havası)	2	Cleveland ve diğerleri, (1977)
Los Angeles California (Kent havası)	2-40	Grosjean ve diğerleri., (1983)
Warren Michigan (Kent havası)	1.3-6.5	Lipari ve diğerleri., (1984)
Denver, CO (Kent havası)	12.0	Salas ve Singh (1986)
Claremont, California (Kent havası)	16-19	Tuazon ve diğerleri., (1981)
Güneybatı USA (Kent havası)	1.4	Dawson ve Farmer (1988)
Sao Paulo Üniversitesi (Kent havası)	10.7	Grosjean ve diğerleri., (1988)
Mexico (Kent havası)	5.9-9.7	Beaz ve diğerleri., (1995)
Denver (kış) (Kent havası)	3.9	Anderson ve diğerleri., (1996)
Denver (ilkbahar) (Kent havası)	2.3	Anderson ve diğerleri., (1996)
Denver (yaz) (Kent havası)	2.7	Anderson ve diğerleri., (1996)
Julich, Germany (Kırsal alan havası)	0.1-6.5	Platt ve Perner (1980)
Eifel bölgesi, Almanya (Kırsal alan havası)	0.03-5	Lowe ve diğerleri., (1981)
Deuselbach, Almanya (Kırsal alan havası)	2.3-3.9	Schubert ve diğerleri., (1984)
Julich, Almanya (Kırsal alan havası)	0.9-5.0	Schubert ve diğerleri., (1984)
Sarnia, Ontario (Kırsal alan havası)	1.5	Harris ve diğerleri., (1989)
Scotia, Pennsylvania (Kırsal alan havası)	1.3-4.3	Martin ve diğerleri., (1991)
Dorset, Ontario (Kırsal alan havası)	0.5-2.7	Hastie ve diğerleri., (1993)
Virginia (Kırsal alan havası)	0.98	Munger ve diğerleri., (1995)

Atmosferdeki formaldehitin önemli kaynaklarından birisi de atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar sıcaklık ve güneş ışınmasıyla artış gösterir. Konsantrasyonlarla sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 1’de gösterilmektedir. Genellikle sıcaklık arttıkça formaldehit konsantrasyonları da artış göstermiştir. Sıcaklık, formaldehit konsantrasyonlarındaki değişimin %25’ini açıklamaktadır ($r^2=0.25$).

Sıcaklıkla formaldehit konsantrasyonu arasındaki ilişki, ölçülen konsantrasyonların doğrudan emisyonların yanısıra kısmen fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan formaldehitten kaynaklanabileceğini düşündürmüştür. Formaldehit konsantrasyonlarının meteorolojik parametrelerle ilişkisinin ve mevsimsel değişimlerin izlenebilmesi için ölçümlerin en az 1 yıllık periyodu kapsamalı yararlı olacaktır.



Şekil 1. Ölçüm programı süresince formaldehit konsantrasyonlarının değişimi

KAYNAKLAR

Anderson LG, Laning JA, Barrel R, Miyagishima J, Jones, RH, Wolfe P. (1995). Sources and Sinks of Formaldehyde and Acetaldehyde: an Analysis of Denver's Ambient Concentration Data. *Atmospheric Environment*, 30, 2113-2123.

Beaz AP, Belmont R, Padilla H. (1994). Measurement of Formaldehyde an Acetaldehyde in the Atmosphere of Mexico City. *Environmental Pollution*, 89, 163-167.

Bidleman TF, 1988. Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367.

Finlayson-Pitts BJ and Pitts Jr. JN (1986) *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, John Wiley & Sons, New York.

Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., Chan, C.H., Shackleton, M., Bidleman, T.F., Brice, K.A., Burniston, D.A., Cussion, S., Gatz, D.F., Harlin, K., Schroeder, W.H., 1996. Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: A review of data through 1994. *Atmospheric Environment* 30, 3505-3527.

Kalinic N, Vadjic V. (2000). The adsorption of formaldehyde on suspended particles investigated on model systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 60, 15-23.

Khare P, Satsangi, GS, Kumar N, Maharajkumari K, Srivastava SS. (1997). HCHO, HCOOH and CH₃COOH in Air and Rain Water at a Rural Tropical Site in North Central India. *Atmospheric Environment*, 31, 3867-3875.

Klippel W, Warneck P. (1980). The formaldehyde content of the atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 14, 809-818.

Odabasi, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Tasdemir, Y. and Holsen, T.M. (1999) Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler. *Environmental Science and Technology* 33, 426-434.

Sakugava, H., Kaplan, I. R. (1993) Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: their sources and deposition rates. *Atmospheric Environment*, 27B, 203-219.

Seinfeld JH, Pandis SN. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, New York, 1998.

U.S. Consumer Product Safety Commission (CPSC)(U.S. EPA) *An Update on Formaldehyde: 1997 Revision*

Viskari EL, Vartiainen M and Pasanen P. (2000). Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmospheric Environment* 34, 917-923.