

Geri Dönüştürdüğü "Deterjanları"yla

Atmosfer Hava Kirliliğine Direniyor

Dünyanın pek çok bölgesindeki hava kirliliğinin yakın gelecekte çok daha kötüye gideceği tahmin ediliyor. Buysa hem doğrudan insan sağlığına hem de küresel iklim değişikliği yoluyla tüm dünya ekosistemlerine yönelik ciddi bir tehdit anlamına geliyor. Bir yanda insanlık doğal kaynaklar üzerindeki kirlletici ve tahrip edici etkinliklerini azaltmak için çaba harcayadursun, doğa pek çok başka konuda olduğu gibi hava kirliliği konusunda da oluşabilecek hasarın önemli bir kısmını kendi tolerans mekanizmalarıyla bertaraf ediyor. Atmosferin kendini temizleme yeteneğiyle ilgili olarak son yıllarda yapılan önemli keşifler, atmosferin hava kirliliğine karşı şaşırtıcı biçimde dayanıklı olduğunu ortaya koydu.

Hava kirliliği dünyanın pek çok bölgesinde yaşamı zorlaştırmaya, insan sağlığını ciddi ölçüde tehdit etmeye başladı bile. Hindistan'ın Bombay, Pakistan'ın Karaçi, Nijerya'nın Lagos şehirleri ve Çin'in başkenti Pekin gibi pek çok şehirde yüksek kirlletici yoğunlukları gözlemleniyor. Bazı günlerde kent sakinleri maske takmadan dışarı çıkmaya cesaret edemiyor.

İnsan etkinlikleri sonucunda atmosfere başlıca kaynakları egzoz salımları ve endüstriyel atıklar olan beş ana kirlletici bırakılıyor. Bunlardan kükürt dioksit ile parçacık halindeki maddeler ağırlıklı olarak fosil yakıt kullanan enerji santrallerinden kaynaklanırken azot dioksit büyük ölçüde, dünya çapında giderek

artan trafikten kaynaklanıyor. Bunların yarattığı kötü hava koşullarınnsa, sadece az miktarda hava solunsa bile kalp-damar hastalıkları, akciğer kanseri, astım ve kronik obstrüktif solunum yolu hastalığı (KOAH) gibi pek çok hastalığa yol açabildiği biliniyor. Hava kirliliğinin iklim değişikliği yönündeki sonuçları da değişen sıcaklık ve yağış rejimleri, aşırı hava olayları ve bunların insan yaşamı ve ekosistemler üzerindeki etkileriyle kendini göstermeye başlamış durumda.

Doğanınsa insan etkinliklerinden kaynaklı pek çok başka olumsuz etkiye karşı olduğu gibi hava kirliliğine karşı da bir dayanma gücü var. Atmosfer, sahip olduğu doğal mekanizmalar sayesinde kendini kirlilik yaratan bileşenlerden arındırabiliyor.

Yağmur ormanları büyük miktarda izopren üreterek atmosferin deterjanları OH radikallerinin geri dönüşümüne önemli bir katkı sağlıyor.



Her yıl milyonlarca ton doğal ve insan kaynaklı gaz atmosfere salınıyor. Eğer bu gazlar kimyasal tepkimelerle atmosfere uzaklaştırılmasaydı büyük ihtimalle küresel ısınma çok daha şiddetli, hava kirliliği ise çok daha ileri seviyede olurdu. Atmosferin kendini temizleme mekanizmasının kilit unsuru, atmosferin “deterjanları” olarak da tabir edilen hidroksil (OH) radikalleri. OH radikalleri, metan ve izopren gibi uçucu organik bileşikler oksitliyor. Bu tepkime sonucunda bileşikler suda çözün-

nebilen başka bileşiklere dönüşüyor ve böylece yağış yoluyla atmosfere uzaklaştırılabilir. OH radikalleri akciğerler ve tarım ürünleri için zararlı bir kirlenici olan ozonun oluşumunda ve parçalanmasında işlev görüyor. Hidrokarbonların, karbonmonoksit ve kükürt dioksit de dâhil olduğu zararlı pek çok hava kirlenicinin ve metan gibi önemli bazı sera gazlarının atmosfere uzaklaştırılmasını sağlıyor. Ancak bu etkiyi karbondioksit, nitrojen oksit ve kloroflorokarbonlar üzerinde göstermiyor.

OH Radikallerini Ölçmek

OH radikali bir hidrojen ve bir oksijen atomundan oluşuyor. Bu moleküller genellikle su moleküllerinin güneş ışığı altında ozonla tepkimesi sonucunda oluşuyor. Kimyasal açıdan çok aktif moleküller oldukları için oluşur oluşmaz tepkimeye giriyorlar, yani ömürleri çok kısa. Sonuç olarak da atmosferde aşırı derecede düşük yoğunluklarda bulunuyorlar. Bu da yoğunluklarının doğru olarak belirlenmesini zorlaştırıyor.

Araştırmacılar küresel OH düzeylerindeki, dolayısıyla da atmosferin kendini temizleme kapasitesindeki değişimleri tahmin edebilmek için OH'la tepkimeye giren daha uzun ömürlü moleküllere başvurdu. Örneğin endüstriyel bir madde olan metil kloroform atmosfere öncelikle OH radikalleri tarafından parçalanıyor. Araştırmacılar metil kloroformun atmosfere salınan miktarı ile atmosferde ölçülen miktarını karşılaştırarak OH yoğunluğunu ve bunun yıldan yıla değişimini kestirebiliyordu. 1980'li ve 1990'lı yıllarda bu yöntemle yaptıkları tahminler yıldan yıla büyük bir değişkenlik gösterdi. Araştırmacılar bu değişkenliği

metil kloroform salımına ilişkin tahminlerindeki hatalardan mı kaynaklandığını yoksa gerçekten OH yoğunluğundaki değişimleri mi yansıttığını anlamak için çok uğraştı. OH düzeyinin gerçekten çok değişken olması ihtimali kaygı vericiydi, çünkü bu, atmosferin kendini temizleme yeteneğinin atmosferdeki insan kaynaklı ya da doğal değişimlere karşı hassas olduğu anlamına gelirdi.

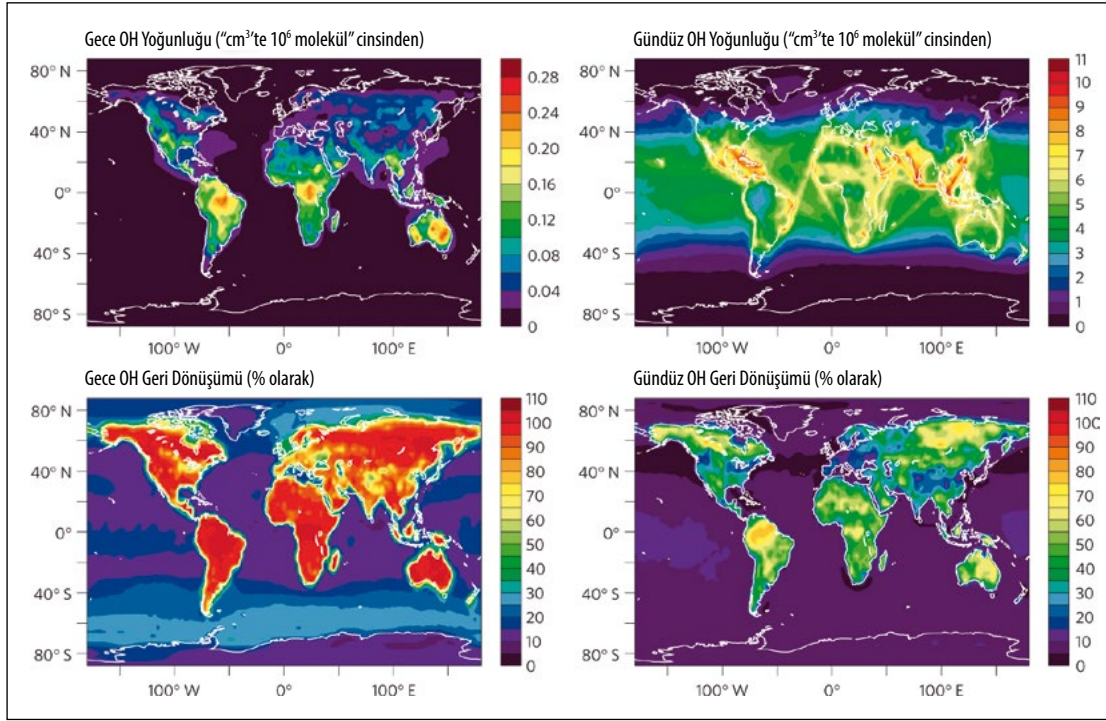
Sonunda uluslararası bir çevre anlaşması soruna çözüm getirdi. Montreal Protokolü uyarınca Dünya'nın koruyucu stratosferik ozon tabakasına zarar veren kimyasal maddelerin kullanımı yasaklandı ve 1990'ların ortalarına gelindiğinde metil kloroform üretimi son buldu. Sonuçta bu gazın salım düzeyi hızla azaldı.

Metil kloroform salımlarının karışıklık yaratan etkisi olmayınca, araştırmacıların atmosferde kalan metil kloroformun zaman içinde azalmasını gözlemleyerek OH yoğunluğuna ilişkin daha sağlıklı veriler elde etmesi mümkün oldu.



Tropikal yağmur ormanları atmosfere büyük miktarda uçucu organik bileşik salıyor. Bitkilerin ürettiği bu bileşiklerin biyolojik açıdan, zararlıları uzak tutma ve tozlaştırıcıları çekme gibi avantajları var. Ancak zararlı da olabiliyorlar. Özellikle kirliliği hava koşullarında bu bileşikler azot oksitlerle birleşerek ozon oluşumuna neden oluyor, bu da sis oluşumunu artırıyor.

OH radikalleriyse bu uçucu organik bileşikler oksitleyerek atmosfere uzaklaştırıyor. Atmosfer modelleri, yağmur ormanları üzerindeki büyük miktarlardaki uçucu organik bileşiğin OH radikallerini tehlikeli biçimde tüketebileceğini, dolayısıyla bazı sera gazlarının, örneğin metanın atmosfere temizlenmesi için daha az OH radikali kalacağını öngörüyordu.



OH yoğunluğunun ve geri dönüşümünün, izoprene dayalı geri dönüşüm mekanizmasını da içeren ve gerçek verilerle uyumlu olduğu gösterilmiş atmosfer modeliyle oluşturulmuş haritaları.

Daha sıcak renkler daha yüksek düzeyleri gösteriyor. Yağmur ormanlarının bulunduğu bölgelerde yüksek OH geri dönüşüm oranları göze çarpıyor.

Taraborrelli D. ve ark., "Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests", *Nature Geoscience*, Cilt 5, Sayı 3, s. 190-193, 2012.

N: Kuzey, S: Güney, E: Doğu, W: Batı



Aslında atmosferin OH radikalleriyle kendini temizleme kapasitesinin ne kadar kırılgan olduğu bir tartışma konusuydu. Bazı araştırmacılar bu kapasitenin çevresel değişimlere karşı hassas olduğu bazılarıysa daha dayanıklı olduğu görüşündeydi. ABD Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi ile Almanya Max Planck Kimya Enstitüsü'nün sonuçları 2011 başında yayımlanan ortak araştırması, atmosferin deterjanı OH radikalının yoğunluğunun yıldan yıla pek fazla değişmediğini kanıtladı. Araştırmaya göre OH radikali yoğunluğundaki yıllık değişim, daha önce öngörüldüğü gibi yüzde 25'i bulan düzeylerde değildi, bunun onda biri kadar bir orana sınırlıydı. Atmosferdeki OH miktarına ilişkin bu keşif, iklim ve küresel hava kalitesi tahminlerinin güvenilirlik düzeyini artırdı. Çünkü bilgisayar modelleri bu bilgiyi kullanarak atmosferin bileşimini daha isabetli bir şekilde tanımlayabiliyor.

OH Dengesinin Sırrı: İzopren

Bilim insanlarının aklını kurcalayan bir sonraki soruysa, zaman içinde artan hava kirliliğine karşın OH yoğunluğunun nasıl görece olarak sabit kalabildiği idi. Bu durum OH radikallerinin bir şekilde yeniden ürettiğini düşündürüyordu. Ancak bunun nasıl olabileceğine ilişkin öne sürülen mekanizmalar üç yıl öncesi-ne kadar sadece spekülasyon düzeyinde kaldı.

Max Planck Kimya Enstitüsü araştırmacıları sonuçlarını üç yıl önce yayımladıkları bir araştırmada OH radikallerinin nasıl yeniden ürettiğini ortaya çıkardı. Araştırmanın bulgularına göre OH radikalleri izopren adı verilen uçucu organik bileşiğin yıkımı sırasında gerçekleşiyor.

Tropikal yağmur ormanlarında yapılan ölçümlerde beklenmedik ölçüde yüksek OH yoğunluğuna rastlandı. Oysa bitkiler tarafından büyük miktarlarda salınan uçucu organik bileşiklerden dolayı yağmur ormanlarında OH yoğunluğunun düşük olması bekleniyordu. Çünkü bu bölgelerde atmosferde bulunan OH radikallerinin bu bileşiklerin temizlenmesi sırasında tükeneceği düşünülüyordu. OH yoğunluğunun beklenmedik biçimde yüksek oluşu bu moleküllerin temizleme işlevlerini gerçek-

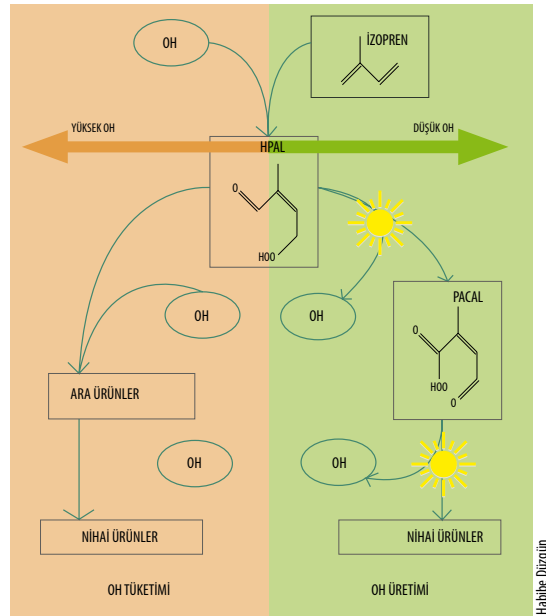
leştırdikten sonra bir şekilde geri dönüştürüldüğünü düşündürdü. Araştırmacılar özellikle bitkiler tarafından çok büyük miktarda salınan izoprene odaklandı. Terpen sınıfından bir organik bileşik olan izopren kimyasal açıdan akrabası olan diğer terpenlerle birlikte esansiyel yağların ana bileşenlerinden birini oluşturuyor ve pek çok bitkiye de kokuyu veriyor. Tropikal yağmur ormanlarında bitkiler tarafından yılda 500 milyon ton kadar izopren ürettiği tahmin ediliyor. Araştırmacılar daha önce OH'ı sadece tükettiği düşünülen izoprenin OH'ın geri kazanımında kilit bir rol üstlendiğini keşfetti.

Doğa Bize Bir Şans Tanıyor

Taraborrelli, OH radikali miktarının korunmasının, büyük ormanların kendi havalarını temizleme kapasitelerini korumasını sağladığı için, ekolojik açıdan önemli olduğunu belirtiyor. Max Planck araştırmacıları insan kaynaklı uçucu organik bileşiklerin bile atmosferin kendini temizleme kapasitesini izoprenin yaptığına benzer biçimde koruyabileceğini düşünüyor.



Atmosferin kendini temizleme yeteneğini artan hava kirliliğine rağmen koruyabilmesi küresel iklim açısından bir avantaj sağlıyor. Metan gibi pek çok uçucu organik bileşik güçlü sera gazı etkisine sahip ve iklim değiştikçe bu bileşiklerin doğal kaynaklardan daha da fazla salınma olasılığı yüksek. Ancak bunun sonuçları sanıldığı kadar kötü olmayabilir. Çünkü daha sıcak bir iklimde bitkilerin aynı zamanda daha fazla izopren üretmesi de bekleniyor. Son bulgulara göre de daha yüksek izopren yoğunluğu, sera gazlarını atmosferden temizleyen OH radikallerinin daha fazla üretilmesi anlamına geliyor. Max Planck Kimya Enstitüsü yöneticisi Jos Lelieveld'e göre tüm bunlar, doğal ekosistemlerin ve ekosistemlerdeki atmosfer ortamlarının kendilerini sandığımızdan daha iyi koruduğunu gösteriyor ancak bu korunma mekanizmasının varlığı, küresel ölçekte artan hava kirliliği konusunda endişelenmemiz gerektiği anlamına gelmiyor. Her yıl yaklaşık üç milyon kişinin insan kaynaklı hava kirliliği yüzünden hayatını kaybettiği dünyamızda kirlilik kaynaklarını en aza indirmek için elimizden geleni yapmamız gerekiyor.



OH geri dönüşümünü sağlayan tepkimelerin şematik gösterimi.

OH yoğunluğunun tamponlanması, gri ve beyaz kısımlarla gösterilen iki farklı tepkime dizisinin birbirleriyle sürekli rekabeti sayesinde mümkün oluyor. OH yoğunluğu düşüğe sağ taraftaki tepkime daha yüksek oranda gerçekleşiyor ve sonuçta net OH üretimi oluyor. Eğer OH yoğunluğu yüksekse sol taraftaki tepkime daha yüksek oranda gerçekleşiyor ve sonuçta net OH tüketimi oluyor.

İki Yönlü Tampon Mekanizması

Max Planck araştırmacıları izoprenin OH radikallerini geri dönüştürme mekanizmasını çözmeyi de başardı. Araştırma ekibinin başında bulunan Domenico Taraborrelli'nin belirttiğine göre mekanizma iki yönlü işliyor, izopren OH radikallerinin hem azalmasına hem de oluşmasına neden oluyor. OH radikallerinin geri dönüşüm etkinliği, miktara bağlı olarak değişiyor. Eğer OH yoğunluğu yüksekse az, OH yoğunluğu düşükse daha fazla geri dönüşüm oluyor. Böylece OH radikalleri dengelenmiş, daha kimsayal bir söyleyişle tamponlanmış oluyor. Bu tamponlama etkisi, yağmur ormanları üzerinde neden atmosferik kimya modelleriyle öngörülenden daha fazla OH yoğunluğu gözlemlendiğini açıklıyor.

Araştırmacılar bu ikilemi, mevcut bir küresel atmosferik kimya modeline karmaşık bir tepkime dizisi ekleyerek çözdü. Bu modele göre OH radikalleri izopreni önce hidro-peroksi-aldehit (HPAL) adlı maddeye dönüştürüyor. Bundan sonra ne olacağını ise havada ne kadar OH bulunduğuna bağlıyor. Eğer OH yoğunluğu düşükse HPAL, molekül halindeki atmosferik oksijenle güneş ışığının tetiklediği bir zincir tepkimeye giriyor. Bunun sonucundaysa, başlangıçta HPAL'in olduğu tepkimede tüketilenden daha fazla OH radikali oluşuyor. Öte yandan havadaki OH yoğunluğu yüksekse, HPAL OH ile tepkimeye girerek OH yoğunluğunun net olarak azalmasına neden oluyor. Böylece OH yoğunluğunun çok fazla artması ve azalması önlenmiş, OH yoğunluğu belirli bir aralıkla sınırlandırılmış oluyor.

Belki de atmosferin hava kirliliğine karşı dayanma gücünü, hava kirliliğini ve iklim değişimini önleme yönünde köklü girişimler yapmamız için doğanın bize tanıdığı son bir şans olarak görmemiz en iyisi.

Kaynaklar

- Taraborrelli D. ve ark., "Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests", *Nature Geoscience*, Cilt 5, Sayı 3, s. 190-193, 2012.
- http://www.mpg.de/990456/earths_atmosphere_cleaning
- https://www.mpg.de/7531045/F002_Focus_024-031.pdf
- http://www.mpg.de/5050963/atmosphere_self-cleaning
- <http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/UK/EN/2013/13-10-07-geo.html>