



Doctoral Thesis

Gas-particle partitioning and particle-bound deposition of semivolatile organic chemicals

Author(s):

Götz, Christian W.

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005522591> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 17506

**GAS-PARTICLE PARTITIONING AND PARTICLE-BOUND DEPOSITION
OF SEMIVOLATILE ORGANIC CHEMICALS**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

Christian Walter Götz

Dipl. Umwelt-Natw. ETH

born on December 23, 1976

citizen of Zumikon ZH and Schönenberg ZH

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, examiner
Prof. Dr. Urs Baltensperger, co-examiner
PD Dr. Martin Scheringer, co-examiner

Zürich, 2007

Summary

Gas-particle partitioning and particle-bound deposition influence the fate and behavior of semivolatile organic chemicals in the environment significantly. In the presented thesis, different gas-particle partitioning models and aerosol-particle descriptions are investigated and contrasted. In particular, a novel gas-particle partitioning model, which combines polyparameter linear free energy relationships (ppLFEs) with different aerosol components is developed and explored. Two particle-size fractions and four different sorption-relevant components (organic matter, elemental carbon, mineral surfaces, and sea salt) are considered. This ppLFE-based approach is contrasted to single parameter linear free energy relationships (spLFEs), such as octanol-air partition coefficient (K_{OA})-based descriptions, which are used in most current multimedia models. Furthermore, atmospheric deposition of particles is described in more detail. The novel gas-particle partitioning approach allows us to consider particle-size dependent and region specific atmospheric lifetimes, which has not been possible with spLFE-based gas-particle partitioning approaches.

A broad range of semivolatile organic chemicals (SOCs), including polychlorinated biphenyls, dioxins, furans, and different classes of current-use pesticides, is investigated. Marked differences between the models are found for (i) polar current-use pesticides and (ii) aerosols with low organic matter content. Generally, the particle bound fraction of polar chemicals is estimated higher with the ppLFE-based approach because the explicit description of polar interactions in the ppLFE approach implies stronger interactions between chemicals and aerosols than the K_{OA} -based model. For non-polar chemicals the ppLFE and the K_{OA} -based models are highly correlated.

Deposition of SOC is investigated on different scales. The influence of the selected gas-particle partitioning approach on the deposition fluxes in a unit-world is contrasted with the influence in a spatially and temporally resolved model. In the unit-world model, the overall deposition of SOC calculated with the K_{OA} -based sorption approach is similar to the one calculated with the ppLFE approach. The atmospheric removal of polar chemicals in the unit-world model is dominated by rain washout of the chemicals in gas-phase, whereas non-polar chemicals are removed mainly through particle-associated deposition and degradation. In the spatially and temporally resolved model, a high sensitivity to the selected sorption approach is found. The highly resolved geographic variation cannot be represented using the

K_{OA} -based approach if aerosol components other than OM are of importance for sorption. In particular, aerosols in dry regions (desert) and regions with low OM aerosols (arctic, some oceanic regions) are more appropriately described by the ppLFER approach.

The novel gas-particle partitioning approach and particle-bound deposition description is implemented into three different multimedia box models (OECD P_{ov} & LRTP Screening Tool, ChemRange and CliMoChem). In all three multimedia models, calculated overall persistence is only weakly influenced (differences <3%) by the gas-particle partitioning approach selected. Up to a factor of 2 higher spatial ranges are calculated by the CliMoChem model for polar chemicals with the ppLFER approach than with the K_{OA} -based approach. Similarly, air concentrations of polar chemicals in the Arctic are estimated higher with the ppLFER version of CliMoChem. The model results using the ppLFER approach are in good agreement with measured concentrations of α -HCH, methoxychlor and trifluralin in Arctic air, whereas results with the K_{OA} -based model version are in some cases lower by a factor of 10 to 100.

Generally the novel ppLFER approach provides a significant improvement for the modeling of polar semivolatile organic chemicals, whereas non-polar chemicals are also well described with spLFERs. A major limitation of the novel gas-particle partitioning model is the need for more detailed compound and model data. The parameters, which are needed for describing the chemicals are in most cases estimated by quantitative structure-property relationships, and may be in some cases quite uncertain, in particular for complex molecular structures with a small set of similar training compounds. Because of this limitation and the relatively small influence on model results of generic models, we recommend using the simpler and less data intense K_{OA} -based approach for screening of high numbers of chemicals in generic models. In contrast, for polar chemicals in spatially resolved global models and in regional models with aerosols of low organic matter content, the ppLFERs based model should be preferred.

Zusammenfassung

Die Verteilung semivolatiler Chemikalien zwischen Gas- und Partikelphase sowie die partikelgebundene Deposition beeinflussen deren Verhalten und Ausbreitung in der Umwelt maßgeblich. In der vorliegenden Arbeit werden unterschiedliche Modelle zur Verteilung von Chemikalien zwischen Gas- und Partikelphase und verschiedene Beschreibungen von Aerosol-Partikeln untersucht und verglichen. Anschließend wird ein neuartiges Modell zur Verteilung von Chemikalien zwischen Gas- und Partikelphase entwickelt und erforscht, das „polyparameter linear free relationships“ (ppLFRs) mit diversen Bestandteilen von Aerosolen in Verbindung setzt. Das Modell betrachtet zwei Partikelgrößenfraktionen und vier für die Sorption semivolatiler Chemikalien relevante Aerosolbestandteile (organisches Material, elementarer Kohlenstoff, Mineraloberflächen und Meeressalz). Der neuartige ppLFR-Ansatz wird einigen „single parameter linear free relationships“ (spLFRs) zur Beschreibung der Sorption semivolatiler Chemikalien an Partikeln gegenübergestellt, etwa einer auf dem Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizienten (K_{OA}) beruhenden Beschreibung, die in den aktuellsten Multimediamodellen verwendet wird. Das neuartige Modell basiert auf einer ausführlichen Beschreibung der atmosphärischen Deposition von Partikeln. Somit erlaubt es die Untersuchung einer größenabhängigen und regional unterschiedlichen atmosphärischen Halbwertszeit von Partikeln. Eine solche Untersuchung ist mit Hilfe von spLFR-Ansätzen nicht möglich.

Eine breite Palette unterschiedlicher semivolatiler Chemikalien (SOCs) wird in dieser Arbeit untersucht, die Polychlorierte Biphenyle (PCBs), Dioxine, Furane und verschiedene Klassen derzeit verwendeter Pestizide umfasst. Markante Unterschiede zwischen den ppLFR- und spLFR-basierten Modellen treten für (i) polare Pestizide und (ii) Aerosole mit geringem organischen Gehalt auf. Generell schätzt das ppLFR-basierte Modell den an Partikeln gebundenen Anteil polarer Chemikalien größer ein, weil die Beschreibung polarer Wechselwirkungen im ppLFR-Ansatz stärkere Wechselwirkungen zwischen Chemikalien und Aerosolen impliziert als das auf dem K_{OA} basierende Modell. Dagegen korrelieren die ppLFR- und K_{OA} -basierten Modelle für unpolare Chemikalien stark.

Die Deposition von SOC's wird auf unterschiedlichen Ebenen untersucht. Der Einfluss des verwendeten Ansatzes zur Beschreibung der Gas-Partikel-Verteilung auf die

Depositionsflüsse in einem „Einheits-Welt-Modell“ wird mit dem Einfluss des verwendeten Ansatzes in einem räumlich und zeitlich aufgelösten Modell verglichen. Im „Einheits -Welt-Modell“ entsprechen sich die mit dem ppFLER- und dem K_{OA} -basierten Sorptionsmodell berechneten Depositionsraten für SOCs. Die atmosphärische Elimination polarer Chemikalien im „Einheits-Welt-Modell“ wird von der Auswaschung der Chemikalie aus der Gasphase durch Niederschlag dominiert. Dagegen werden unpolare Chemikalien hauptsächlich über die partikelgebundene Deposition und Degradation eliminiert. Das räumlich und zeitlich aufgelöste Modell reagiert äußerst sensitiv auf den zur Beschreibung der Sorption verwendeten Ansatz. Die hohe regionale Variation der Zusammensetzung von Aerosolen kann durch den K_{OA} -basierten Ansatz nicht repräsentiert werden, wenn andere Aerosolbestandteile als organisches Material wichtig für die Sorption sind. Besonders die Sorption semivolatiler Chemikalien an Aerosole in ariden Regionen (Wüstengebiete) und Gebieten mit geringem Anteil organischer Materialien in den Aerosolen (Arktis, marine Umgebungen) wird mit Hilfe des ppLFLER-basierten Ansatzes deutlich akkurater beschrieben.

Der neuartige Ansatz zur Beschreibung der Verteilung von Chemikalien zwischen Gas- und Partikelphase und partikelgebundener Deposition wird in drei Multimedia-Box-Modelle (OECD POV & LRTP Screening Tool, ChemRange, CliMoChem) implementiert. Der zur Beschreibung der Sorption verwendete Ansatz beeinflusst die berechnete Persistenz von Chemikalien in der Umwelt in allen drei Modellen nur schwach (Unterschiede < 3 %). Die mit dem CliMoChem-Modell berechnete räumliche Reichweite polarer Chemikalien kann bis um den Faktor 2 höher sein, wenn anstatt des K_{OA} -basierten der ppFLER-basierte Ansatz gewählt wird. Außerdem resultieren aus der Verwendung des ppFLER-basierten Ansatzes höhere Luftkonzentrationen polarer Chemikalien in der Arktis (Faktor 10 bis 100 höher). Die mit dem ppFLER-basierten Ansatz erzielten Modellresultate stimmen gut mit gemessenen Konzentrationswerten für α -HCH, Methoxychlor und Trifluralin in der arktischen Luft überein. Hingegen sind die modellierten Luftkonzentrationen dieser Stoffe um den Faktor 10 bis 100 zu niedrig, wenn ein K_{OA} -basierter Ansatz gewählt wird.

Generell kann mit Hilfe des neuartigen ppFLER-Ansatzes das Sorptionsverhalten polarer, semivolatiler Chemikalien an Partikeln besser beschrieben werden als mit Hilfe bestehender Ansätze. Hingegen beschreiben der K_{OA} -Ansatz und der ppFLER-Ansatz das Sorptionsverhalten unpolarer Chemikalien gleichwertig. Die Verwendung des neuartigen

Ansatzes ist eingeschränkt durch das Fehlen experimenteller Daten zum Stoffverhalten und der Zusammensetzung von Aerosolen. Stoffbezogene Daten müssen hauptsächlich über „quantitative structure-property relationships“ (QSPRs) abgeschätzt werden und können daher große Unsicherheiten aufweisen. Aufgrund dieser Einschränkung und des relativ geringen Unterschieds zwischen den verschiedenen Sorptionsmodellen schlagen wir vor, in generischen Umweltmodellen hauptsächlich auf den K_{OA} -basierten Ansatz zurückzugreifen. Dagegen sollte in räumlich und zeitlich aufgelösten Umweltmodellen der ppFLER-basierte Ansatz vorgezogen werden.