



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Distribuční modely polutantů

Jiří Komprda



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



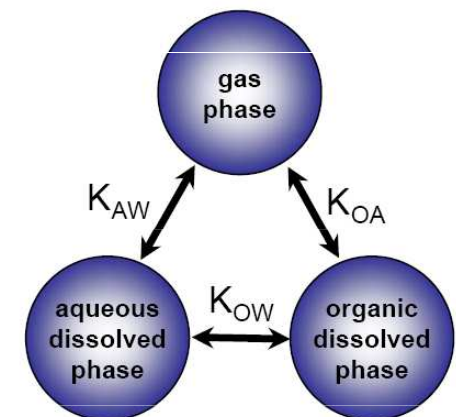
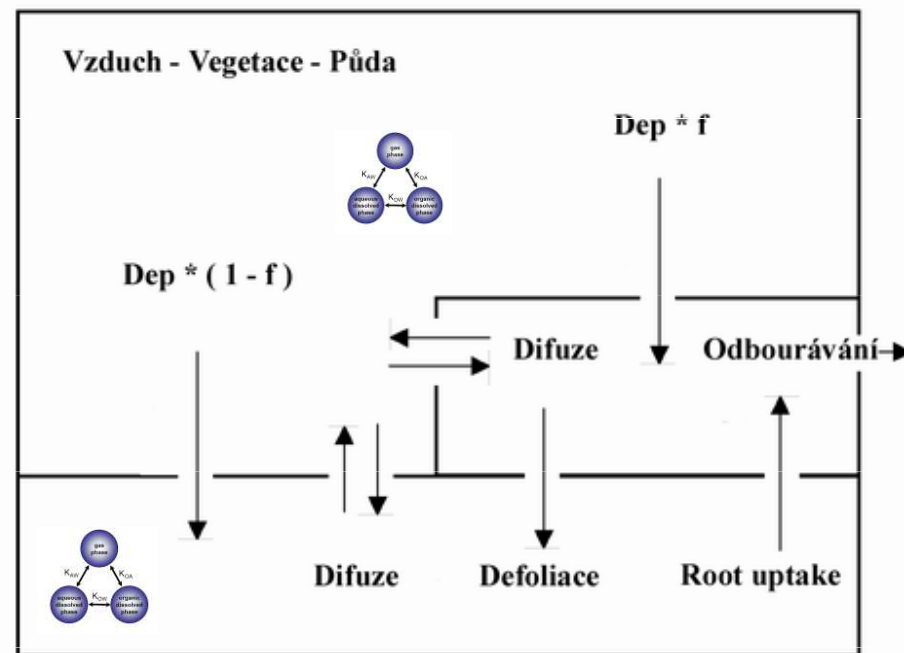
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

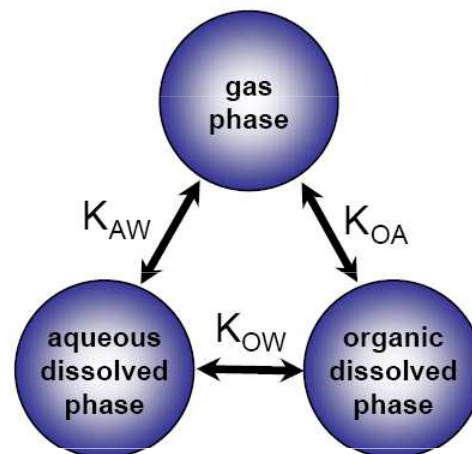
Distribuční modely polutantů - shrnutí

- ❑ Boxový model se skládá z homogenních kompartmentů
- ❑ Polutant se uvnitř kompartmentu dělí mezi jeho složky na základě rozdělovacích koeficientů
- ❑ Rozdělovací koeficient je poměr rovnovážných koncentrací ve dvou sousedních fázích



Distribuční modely polutantů - shrnutí

- Pomocí základních rozdělovacích koeficientů jako je K_{ow} a K_{aw} můžeme vypočítat řadu odvozených koeficientů jako jsou K_p , K_{oa} , K_{sw} , K_{va} , BCF
- První fází výpočtu v environmentálním modelu je tedy zjištění, jak je koncentrace polutantu distribuovaná mezi složkami prostředí uvnitř kompartmentů
- Teprve v další fázi můžeme přistoupit ke kvantifikaci transportních procesů a matematickému řešení hmotnostní bilance modelu



Fugacitní přístup k modelování osudu polutantů

- ▣ **V distribučních modelech POPs můžeme pracovat s koncentracemi a rozdělovacími koeficienty**

- ▣ **Alternativní přístup nahrazuje koncentraci fugacitou a používá ji jako také kritérium rovnováhy místo rozdělovacího koeficientu**
 - **Bilanční transportní rovnice mají jednodušší strukturu**
 - **Jsou přehlednější**
 - **Matematické řešení je jednodušší a to v případě dynamických modelů i hardwarově**
 - **Zacházení s termínem fugacita a fugacitní kapacita je intuitivní a riziko vzniku chyb v matematickém zápisu je nižší**

- ▣ **V modelech polárních polutantů může být alternativně používána i aktivita**

Fugacitní přístup k modelování osudu polutantů

- ▣ Ve fugacitních modelech je pojem koncentrace nahrazen fugacitou
- ▣ Fugacita se dá přeložit jako „tendence k úniku“ (G.N. Lewis, 1901)
- ▣ Při použití rozdělovacího koeficientu jako kritéria rovnováhy pracujeme s fázemi po dvojicích- zdroj variability ?
- ▣ Jednotkou fugacity je Pascal
- ▣ Při nízkých koncentracích = reálné environmentální podmínky POPs má význam parciálního tlaku polutantu v kompartmentu
- ▣ POPs jsou nepolární, lipofilní, pohybují se v kompartmentech jako plyn
- ▣ Fugacita je lineárně závislá na koncentraci

Fugacitní přístup k modelování osudu polutantů

$$C = Z f$$

- Vztažným koeficientem je tzv. fugacitní kapacita Z mol / (m³ Pa)
- Fugacitní kapacita vyjadřuje afinitu polutantu ke zkoumané fázi
- Je kombinací vlastností polutantů a prostředí
- Fugacitní kapacity jsou navzájem ve *stejném poměru* jako rovnovážné koncentrace

$$C_{\text{vzduch}} / C_{\text{voda}} = K_{aw} = Z_{\text{vzduch}} / Z_{\text{voda}}$$

Fugacitní přístup k modelování osudu polutantů

- ▣ Prvním úkolem tedy je vypočítat fugacitní kapacitu každého kompartmentu, nebo jeho složky
- ▣ Musíme znát alespoň jedno Z a zbytek se dopočítá pomocí rozdělovacích koeficientů

Vzduch:

$$pV = nRT$$
$$C = n/V = p(1/RT)$$
$$C = f(1/RT)$$

- ▣ Fugacitní kapacita vzduchu je tedy $1 / (R T)$

$$Z_{\text{vzduch}} \rightarrow K_{aw} \rightarrow Z_{\text{voda}} \rightarrow K_{sw} \rightarrow Z_{\text{půda}}$$

$$Z_{\text{vzduch}} \rightarrow K_{af} \rightarrow Z_{\text{vegetace}}$$

$$Z_{\text{vzduch}} \rightarrow K_p \rightarrow Z_{\text{atm.částice}}$$

Fugacitní přístup k modelování osudu polutantů

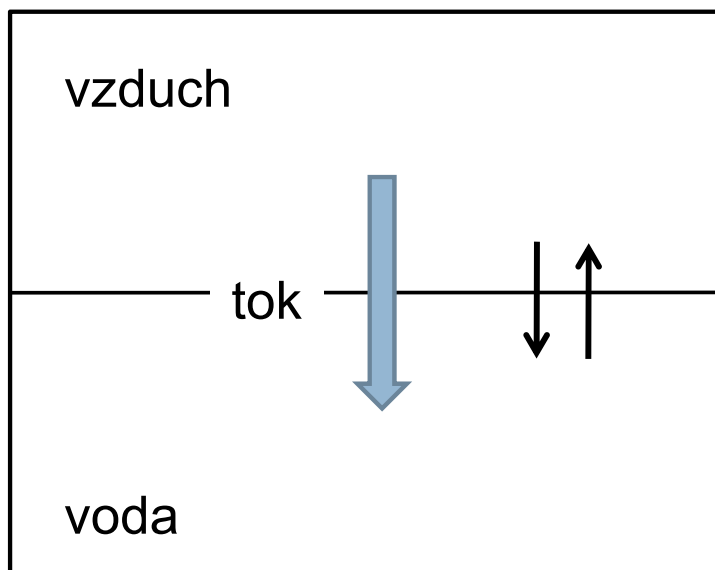
- ▣ Fugacitní kapacity jsou aditivní
- ▣ Celková fugacitní kapacita kompartmentu se vypočítá součtem dílčích fugacitních kapacit vynásobených objemovými frakcemi
- ▣ Půda:

$$Z_{\text{půda}} = Z_{\text{voda}} * \phi_{\text{voda}} + Z_{\text{vzduch}} * \phi_{\text{vzduch}} + Z_{\text{solid}} * \phi_{\text{solid}}$$

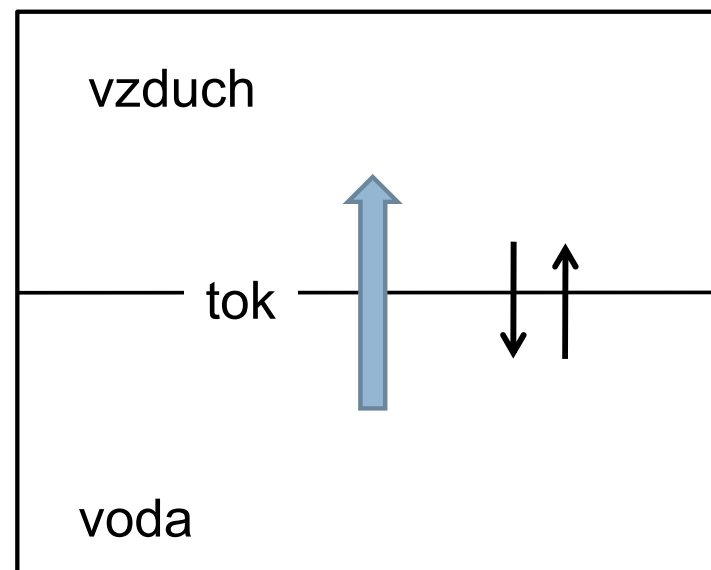
Fugacitní přístup k modelování osudu polutantů

- Fugacita nám říká zdali jsou sousední kompartmenty v rovnováze

$$f_{\text{vzduch}} > f_{\text{voda}}$$



$$f_{\text{vzduch}} < f_{\text{voda}}$$



- Rovnováhu kompartmentů bez fugacit můžeme zjistit jen pomocí rozdělovacích koeficientů

Pohyb polutantů v životním prostředí

- ▣ Z fundamentálního hlediska můžeme mezifázový transport rozdělit na *difuzivní* a *nedifuzivní*
- ▣ **Nedifuzivní:**
 - Jsou způsobeny pohybem média nezávisle na přítomnosti polutantu. Hybnou silou může být například gravitace, nebo sluneční záření. Většinou se jedná o jednosměrné procesy.
 - **Advektivní (piggybacking), unášení vzduchem, vodou a tuhými částicemi=**
 - **Vítr**
 - **Déšť**
 - **Suchá depozice atm. částic**
 - **Sedimentace**
 - **Splach půdy**
 - **Zprašování půdy, víření sedimentu**
 - **Vymývání**
 - **Opad vegetace**
 - **Pohyb živočichů**

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ Difuzivní:

Hybnou silou je vzdálenost systému od TD rovnováhy, daná rozdílem chemických potenciálů, či fugacit v jednotlivých kompartmentech

- Vytěkávání z půdy do vzduchu
- Vytěkávání z vody do vzduchu
- Adsorpce či absorpce sedimentem z vody
- Difuzní příjem živočichem z vody
- Difuzní příjem rostlinou ze vzduchu či půdy

Pohyb polutantů v životním prostředí

- ▣ **Matematický popis pohybu polutantů mezi kompartmenty**
- ▣ **Vyjádření hmotnostního toku *mol / hod***
- ▣ **Advektivní: koncentrace je vynásobena tokem média**

tok = průtok * koncentrace = průtok * fugacitní kapacita * fugacita

$$N = G C = G Z f$$

$$\frac{mol}{h} = \frac{m^3}{h} \frac{mol}{m^3} = \frac{m^3}{h} \frac{mol}{m^3 Pa} Pa$$

- ▣ **Fugacitní kapacita reprezentuje nosné médium**
 - Tok vody = fug. kapacita celého média včetně tuhých částic
 - Tok vzduchu = fug. kapacita vzduch + tuhé částice

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ Zavedení transportních koeficientů „D“

$$N = G Z f$$

$$N = A k Z f$$

A: plocha přes kterou prochází advektivní tok m²

k: rychlost větru m / h

$$N = D f$$

D: transportní koeficient mol / (h Pa)

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ Difuzní toky

- Základem popisu difuze je první Fickův zákon

$$N = -B \cdot A \cdot \frac{dC}{dy}$$

Tok N procházející plochou A je přímo úměrný difuznímu koeficientu B (m^2 / h) a gradientu koncentrace ΔC mezi vrstvami vzdálenými Δy

▣ Mass transfer coefficient MTC

- Používání difuzivity B není v environmentálních aplikacích vždy ideální díky neznámé veličině Δy .

$$N = A \cdot K_m \cdot \Delta C$$

- K_m je MTC s jednotkou m / h

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ Difuzní toky

- Ve vyjádření pomocí D koeficientu

$$N = A \cdot K_m \cdot \Delta C$$

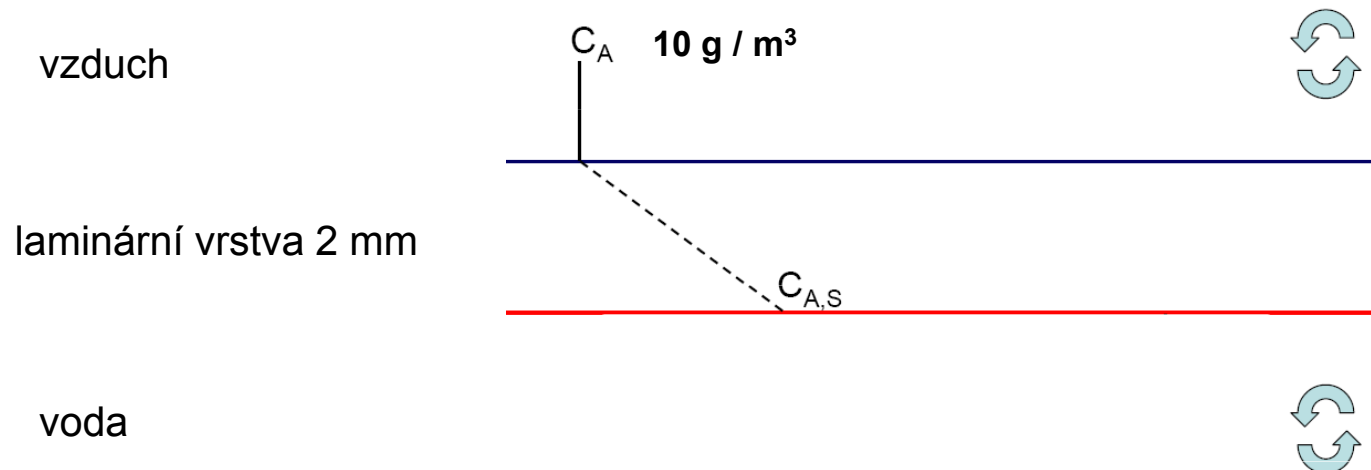
$$N = A \cdot K_m \cdot (C_2 - C_1) = A \cdot K_m \cdot (Z \cdot f_2 - Z \cdot f_1)$$

$$A \cdot K_m \cdot Z \cdot (f_2 - f_1) = D \cdot (f_2 - f_1)$$

Pohyb polutantů v životním prostředí

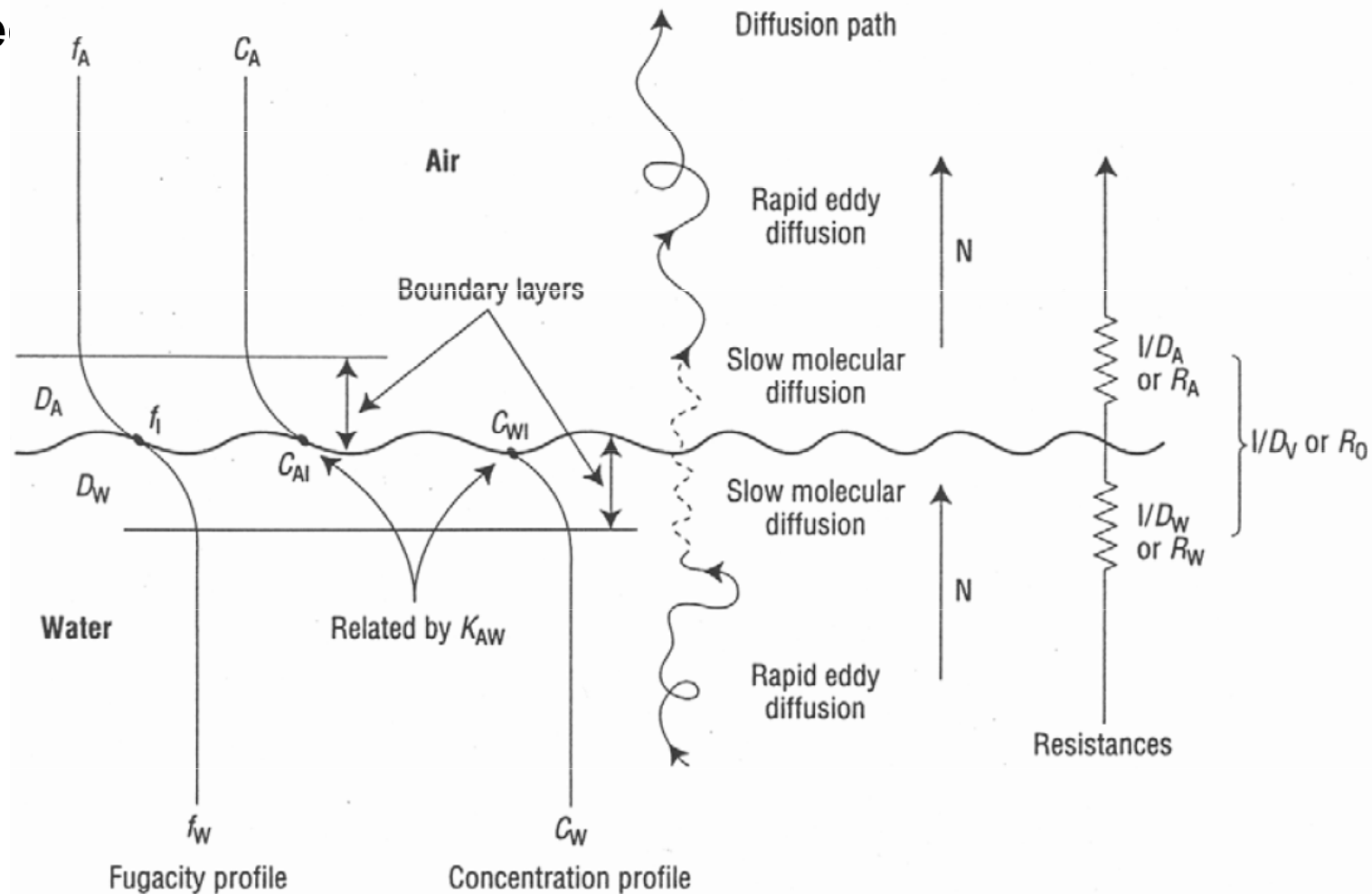
▣ Úkol

- Voda se vypařuje z naplněné nádoby o ploše 1 m^2 a hluboké 1 cm . Vypařování je kontrolováno laminární vrstvou vzduchu o tloušťce 2 mm nad povrchem kapaliny. Koncentrace vody v okolním vzduchu je 10 g/m^3 .
- Jak dlouho bude trvat, než se voda vypaří?
- Jaké vstupní hodnoty je nutné znát pro výpočet?
- Co by teoreticky mohlo odpařování ovlivňovat?
- Jaká zjednodušená představa je vhodná pro výpočet?



Pohyb polutantů v životním prostředí

- ❑ Koncept fázového rozhraní jako série odporů
- ❑ Polutant při přechodu z vody do vzduchu musí překonat dvě laminární vrstvy- pod povrchem hladiny a nad ní (viz pře



Pohyb polutantů v životním prostředí

- ▣ **Polutant musí postupně překonat obě vrstvy**
 - f_i je fugacita na fázovém rozhraní

$$f_w - f_i = N / D_w$$

$$f_i - f_a = N / D_a$$

$$(f_w - f_a) = N (1 / D_w + 1 / D_a)$$

$$1 / D_v = 1 / D_w + 1 / D_a$$

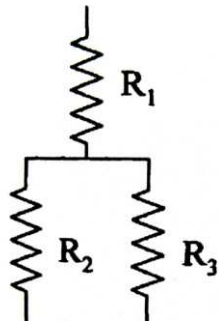
- **Jednotlivé parciální transportní koeficienty jsou tedy:**

$$D_w = k_w A Z_w$$

$$D_a = k_a A Z_a$$

Pohyb polutantů v životním prostředí

- ❑ Fázové rozhraní půda / vzduch je popsáno pomocí 3 odporů
- ❑ Kombinace sériového a paralelního zapojení odporů
- ❑ V našem případě má D spíše význam vodivosti

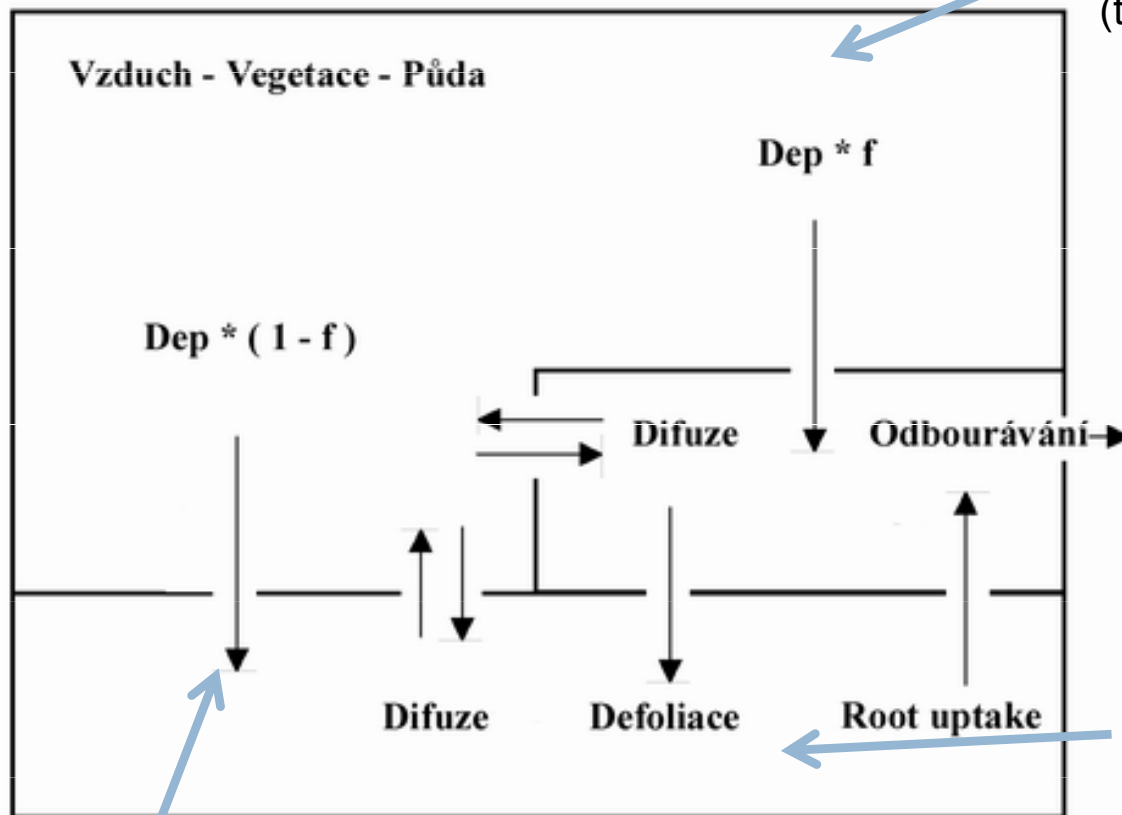


$$D_{sa} = 1 / \left(1 / D_{sab} + 1 / (D_{saa} + D_{sal}) \right)$$

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ Jak zatím vytváření modelu probíhalo

rozdělovací koeficienty charakterizují dělení uvnitř jednotlivých kompartmentů (teplota, org. uhlík, TSP, obj. frakce)



2. Fugacitní kapacity definují afinitu polutantů k jednotlivým kompartmentům (rozdělovací koeficienty)

3. D koeficienty kvantifikují transportní procesy (fugacitní kapacity, MTC, rychlosti větru, vody, plochy kompartmentů)

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ *D* koeficienty ostatních transportních procesů

Obecné schéma:

$$D = A Z k$$

plocha, fug. kapacita, kinetický koeficient

▣ Chemické reakce, odbourávání polutantu

$$D_r = V Z k_r \quad m^3 \cdot \frac{mol}{m^3 \cdot Pa \cdot hod}$$

k_r rychlostní koeficient prvního řádu

Odbourávání polutantu probíhá v celém objemu kompartmentu

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ Vymývání polutantů z atmosféry

- Plynná frakce- předpokládá se rovnovážné dělení popsané K_{aw}

$$D_{\text{déšť}} = A U_r Z_{\text{voda}}$$

plocha, intenzita srážek, fug. kapacita vody

- Tuhé částice- efektivita vymývání je popsána tzv. vymývacím koeficientem

$$D_{\text{déšť}_\text{č}} = A V_\text{č} U_r Z_{\text{částice}} W_p$$

plocha, obj. frakce částic, intenzita srážek, vymývací koeficient

- ▣ W_p vyjadřuje efektivitu vymývání částic deštěm. Je to poměr objemu sloupce kterým proletí dešťová kapka ku jejímu objemu (cca 200000)
- ▣ Intenzita srážek U_r je popsána v jednotkách m/h

Pohyb polutantů v životním prostředí

- ▣ **Suchá atmosférická depozice (tuhé částice)**
 - Plynná frakce- předpokládá se rovnovážné dělení popsané K_p

$$D_s = A V_{\check{c}} K_s Z_{\text{částice}}$$

plocha, obj. frakce částic, rychlost padání částic, fug. kapacita částic

- ▣ **Stejným způsobem bývá popsána sedimentace tuhých částic ve vodě**

Pohyb polutantů v životním prostředí

▣ Procesy spojené s vegetací

■ Plynná výměna mezi vzduchem a listem

Bývá popsána podobně jako těkání z vody

Je ale nutné mít na paměti, jaká je reálná plocha listové plochy

$$S = A * LAI$$

plocha půdy * leaf area index (m²/m²)

■ Příjem kořeny

Kinetickým koeficientem je transpirační tok. Efektivitu příjmu polutantu vyjadřuje

Transpiration stream concentration factor

■ Záchyt mokré a suché depozice listem

Většinou se řeší jako určitá frakce mokré a suché atm. depozice, která se zachytí vegetací. *D* koeficient, který popisuje příjem depozice půdou musí být o zachycenou frakci snížen

Sestavování modelu

- ▣ **Kombinování D koeficientů**
 - **D koeficienty jsou plně aditivní**

$$D_{\text{depozice}} = D_{\text{suchá}} + D_{\text{mokrá}} + D_{\text{difuzní}}$$

- **Příklad: atmosféra**

$$N = f_{\text{vzduch}} * (D_{\text{suchá}} + D_{\text{mokrá}} + D_{\text{difuzní}} + D_{\text{difvegetace}} + D_{\text{advekce}} + D_r)$$

fugacita

- **N vyjadřuje celkový hmotnostní tok polutantu mol / hod mířící pryč z atmosférického kompartmentu**

Sestavování modelu

- ▣ **Matematické řešení boxového modelu je založeno na zákoně o zachování hmoty**

$$akumulace = vstup - výstup \pm reakce$$

- **Celková hmotnostní bilance modelu musí být rovna nule**
- **Pro každý kompartment lze napsat bilanční rovnici**

$$výstupy = vstupy \pm reakce$$

Počet bilančních rovnic je roven počtu kompartmentů (n). Neznámými hodnotami jsou fugacity (v každém kompartmentu jedna). Jedná se tedy o řešení soustavy n rovnic o n neznámých.

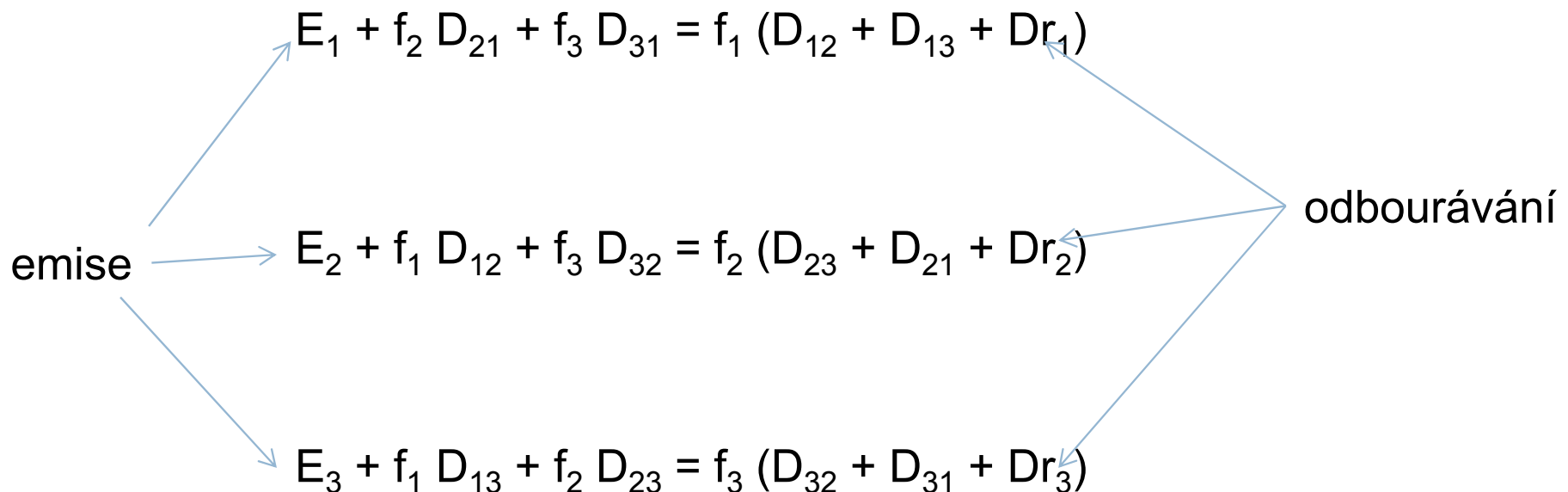
Sestavování modelu

▣ Příklad hmotnostní bilance modelu

■ 3 kompartmenty, ustálený nerovnovážný model

vstup = výstup

celkový D koeficient výstupu
z kompartmentu č. 1



Sestavování modelu

Soustava bilančních rovnic modelu CoZMO-POP2

Atmospheric Compartment

$$dM_A/dt = d(V_A BZ_A f_A)/dt = E_A + D_{FCA} f_{FC} + D_{FDA} f_{FD} + D_{BA} f_B + D_{EA} f_E + D_{UA} f_U + D_{WA} f_W + D_{TA} f_T + D_{CA} f_C + D_{OA} f_O + D_{Ain} f_{Ain} - f_A (D_{RA} + D_{AFC} + D_{AFD} + D_{AB} + D_{AE} + D_{AU} + D_{AW} + D_{AT} + D_{AC} + D_{AO} + D_{Aut})$$

Forest coniferous canopy compartment

$$dM_{FC}/dt = d(V_{FC} BZ_{FC} f_{FC})/dt = E_{FC} + D_{AFC} f_A - f_{FC} (D_{RFC} + D_{FCA} + D_{FCB})$$

Forest deciduous canopy compartment

$$dM_{FD}/dt = d(V_{FD} BZ_{FD} f_{FD})/dt = E_{FD} + D_{AFD} f_A - f_{FD} (D_{RFD} + D_{FDA} + D_{FDB})$$

Forest soil compartment

$$dM_B/dt = d(V_B BZ_B f_B)/dt = E_B + D_{AB} f_A + D_{FCB} f_{FC} + D_{FDB} f_{FD} - f_B (D_{RB} + D_{BA} + D_{BW})$$

Agricultural soil compartment

$$dM_E/dt = d(V_E BZ_E f_E)/dt = E_E + D_{AE} f_A - f_E (D_{RE} + D_{EA} + D_{EW})$$

Uncultivated soil compartment

$$dM_U/dt = d(V_U BZ_U f_U)/dt = E_U + D_{AU} f_A - f_U (D_{RU} + D_{UA} + D_{UW})$$

Fresh water compartment

$$dM_W/dt = d(V_W BZ_W f_W)/dt = E_W + D_{AW} f_A + D_{BW} f_B + D_{EW} f_E + D_{UW} f_U + D_{WS1W} f_{WS1} + D_{WS2W} f_{WS2} - f_W (D_{RW} + D_{WA} + D_{WT} + D_{WWS1} + D_{WWS2})$$

Fresh water sediment compartment 1

$$dM_{WS1}/dt = d(V_{WS1} BZ_{WS1} f_{WS1})/dt = D_{WWS1} f_W + D_{WS2WS1} f_{WS2} - f_{WS1} (D_{RWS1} + D_{WS1W} + D_{LWS1} + D_{WS1WS2} + D_{WS1TS1})$$

Fresh water sediment compartment 2

$$dM_{WS2}/dt = d(V_{WS2} BZ_{WS2} f_{WS2})/dt = D_{WWS2} f_W + D_{WS1WS2} f_{WS1} - f_{WS2} (D_{RWS2} + D_{WS2W} + D_{LWS2} + D_{WS2WS1})$$

Estuary water compartment

$$dM_T/dt = d(V_T BZ_T f_T)/dt = E_T + D_{AT} f_A + D_{WT} f_W + D_{CT} f_C + D_{TS1T} f_{TS1} + D_{TS2T} f_{TS2} - f_T (D_{RT} + D_{TA} + D_{TC} + D_{TTS1} + D_{TTS2})$$

Estuary sediment compartment 1

$$dM_{TS1}/dt = d(V_{TS1} BZ_{TS1} f_{TS1})/dt = D_{TTS1} f_T + D_{TS2TS1} f_{TS2} + D_{WS1TS1} f_{WS1} - f_{TS1} (D_{RTS1} + D_{TTS1T} + D_{LTS1} + D_{TS1TS2} + D_{TS1CS1})$$

Estuary sediment compartment 2

$$dM_{TS2}/dt = d(V_{TS2} BZ_{TS2} f_{TS2})/dt = D_{TTS2} f_T + D_{TS1TS2} f_{TS1} - f_{TS2} (D_{RTS2} + D_{TS2T} + D_{LTS2} + D_{TS2TS1})$$

Coastal water compartment

$$dM_C/dt = d(V_C BZ_C f_C)/dt = E_C + D_{AC} f_A + D_{TC} f_T + D_{OC} f_O + D_{CS1C} f_{CS1} + D_{CS2C} f_{CS2} - f_C (D_{RC} + D_{CA} + D_{CT} + D_{CO} + D_{CCS1} + D_{CCS2})$$

Coastal sediment compartment 1

$$dM_{CS1}/dt = d(V_{CS1} BZ_{CS1} f_{CS1})/dt = D_{CCS1} f_C + D_{CS2CS1} f_{CS2} + D_{TS1CS1} f_{TS1} - f_{CS1} (D_{RCS1} + D_{CS1C} + D_{LCS1} + D_{CS1CS2} + D_{CS1DS1})$$

Coastal sediment compartment 2

$$dM_{CS2}/dt = d(V_{CS2} BZ_{CS2} f_{CS2})/dt = D_{CCS2} f_C + D_{CS1CS2} f_{CS1} - f_{CS2} (D_{RCS2} + D_{CS2C} + D_{LCS2} + D_{CS2CS1})$$

Open water compartment

$$dM_O/dt = d(V_O BZ_O f_O)/dt = E_O + D_{AO} f_A + D_{CO} f_C + D_{DO} f_D + D_{Oin} f_{Oin} - f_O (D_{RO} + D_{OA} + D_{OC} + D_{Oout} + D_{OD})$$

Deep water compartment

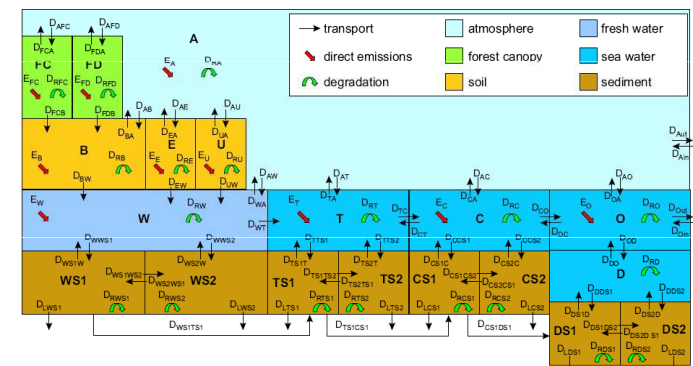
$$dM_D/dt = d(V_D BZ_D f_D)/dt = D_{OD} f_O + D_{DS1D} f_{DS1} + D_{DS2D} f_{DS2} - f_D (D_{RD} + D_{DO} + D_{DDS1} + D_{DDS2})$$

Deep sediment compartment 1

$$dM_{DS1}/dt = d(V_{DS1} BZ_{DS1} f_{DS1})/dt = D_{DDS1} f_D + D_{DS2DS1} f_{DS2} + D_{CS1DS1} f_{CS1} - f_{DS1} (D_{RDS1} + D_{DS1D} + D_{LDS1} + D_{DS1DS2})$$

Deep sediment compartment 2

$$dM_{DS2}/dt = d(V_{DS2} BZ_{DS2} f_{DS2})/dt = D_{DDS2} f_D + D_{DS1DS2} f_{DS1} - f_{DS2} (D_{RDS2} + D_{DS2D} + D_{LDS2} + D_{DS2DS1})$$



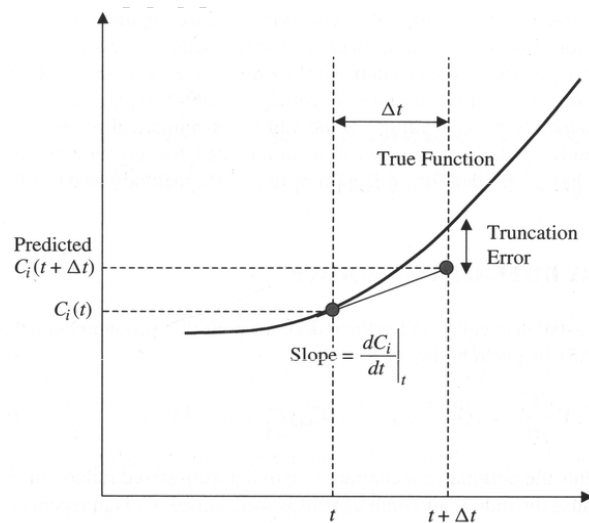
Sestavování modelu

▣ Dynamický model

- Struktura je stejná jako u ustáleného, rovnice jsou časově závislé v diferenciálním tvaru

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dCV}{dt} = m_{in}(C, t) - m_{out}(C, t) + E(C, t) \pm R(C, t)$$

- Řešení může být analytické (málo pravděpodobné), nebo numerické (po časových krocích)
- Nejjednodušší metodou je použít známou směrnici křivky v čase t k extrapolaci d



Sestavování modelu

▣ Dynamický model

- V praxi se používá konstantní časový krok (Eulerova metoda), nebo proměnlivý
- Volba časového kroku má významný vliv na stabilitu a přesnost řešení
- Malý časový krok zvyšuje HW náročnost a může se negativně projevit chybou zaokrouhlováním
- Velký časový krok může být zdrojem nestability modelu
 - Nutnost testování modelu za nejrůznějších podmínek nastavení
- Výhodné je použití časového kroku s proměnlivou délkou (ODE solvery v Matlabu založené na metodách Runge-Kutty, vyšších řádů-Fehlberg 7, Dormand-Prince apod)

Prezentace výsledků modelu

■ Schéma struktury s hmotnostní bilanc L. Toose et al. | Environmental Pollution 128 (2004) 223–240

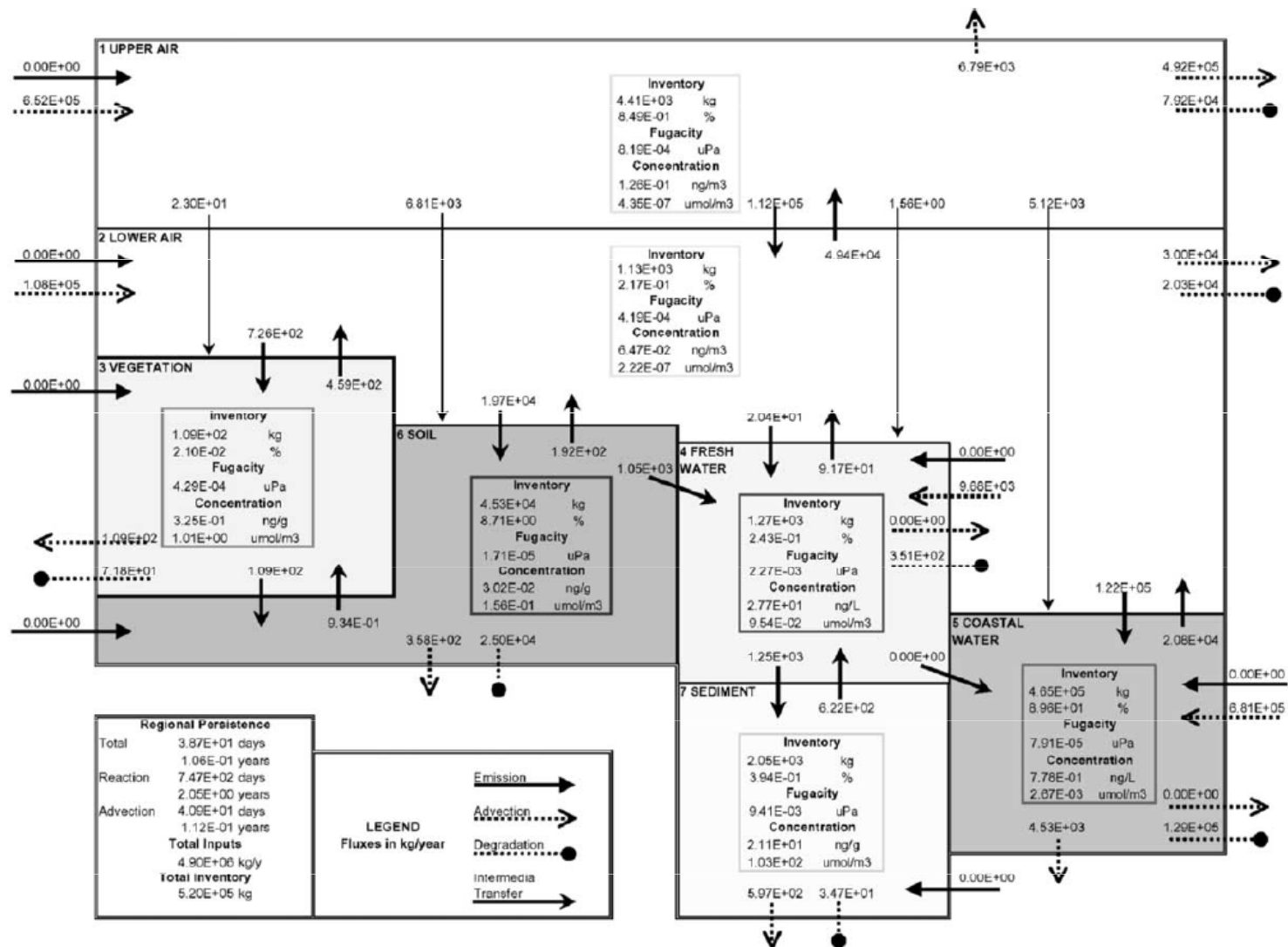


Fig. 7. Mass balance diagram of steady state transfer of α -HCH to Region 22-Arctic.

Prezentace výsledků modelu

■ Schéma struktury s hmotnostní bilancí

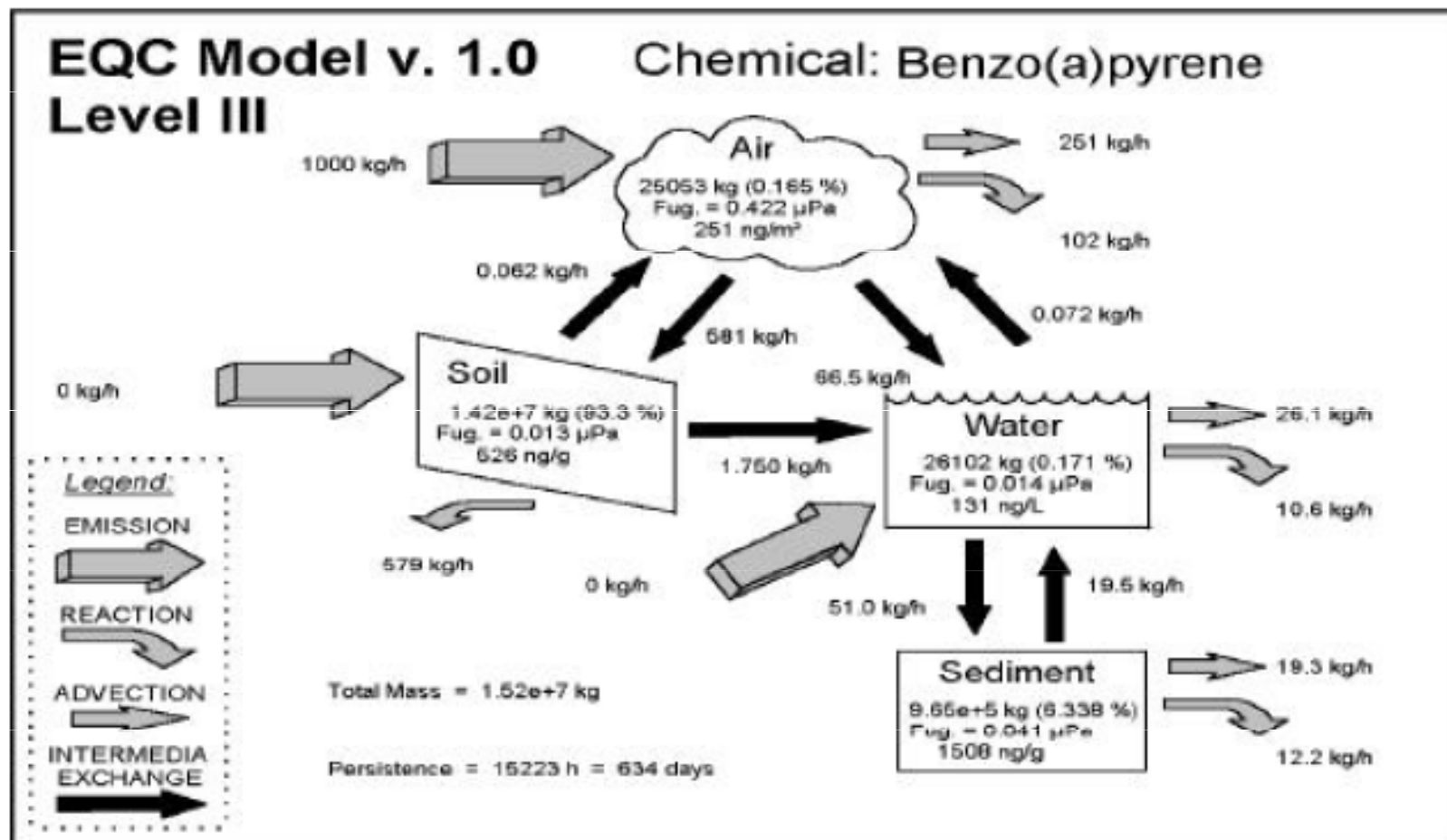
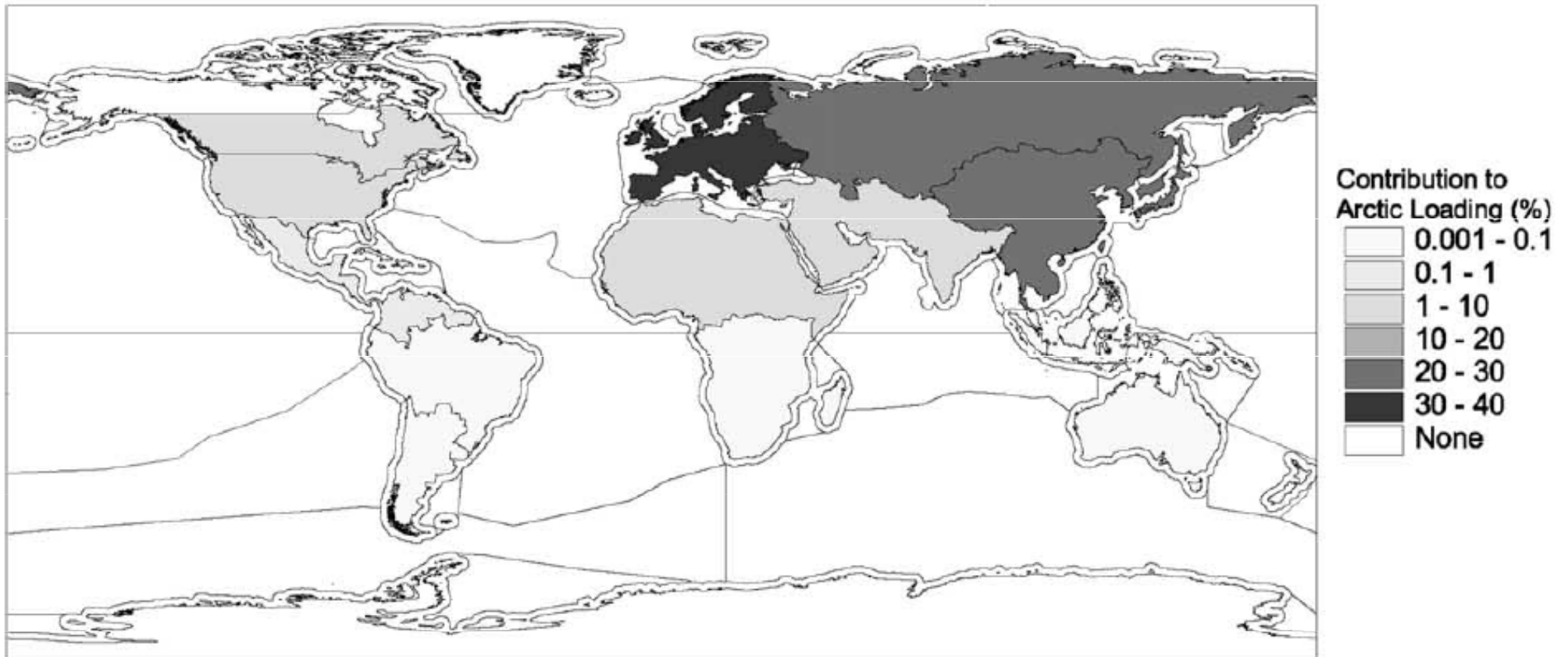


Figure 4 Graphical output from Level III EQC with an emission of 1000 kg/h into the air compartment.

Prezentace výsledků modelu

Mapy

L. Toose et al. / Environmental Pollution 128 (2004) 223–240



Prezentace výsledků modelu

▣ Grafy

Criteria for Atmospheric Long-range Transport Potential and Persistence of Pesticides and Industrial Chemicals

by
Dipl. Systemwiss. Andreas Beyer
Prof. Dr. Michael Matthies

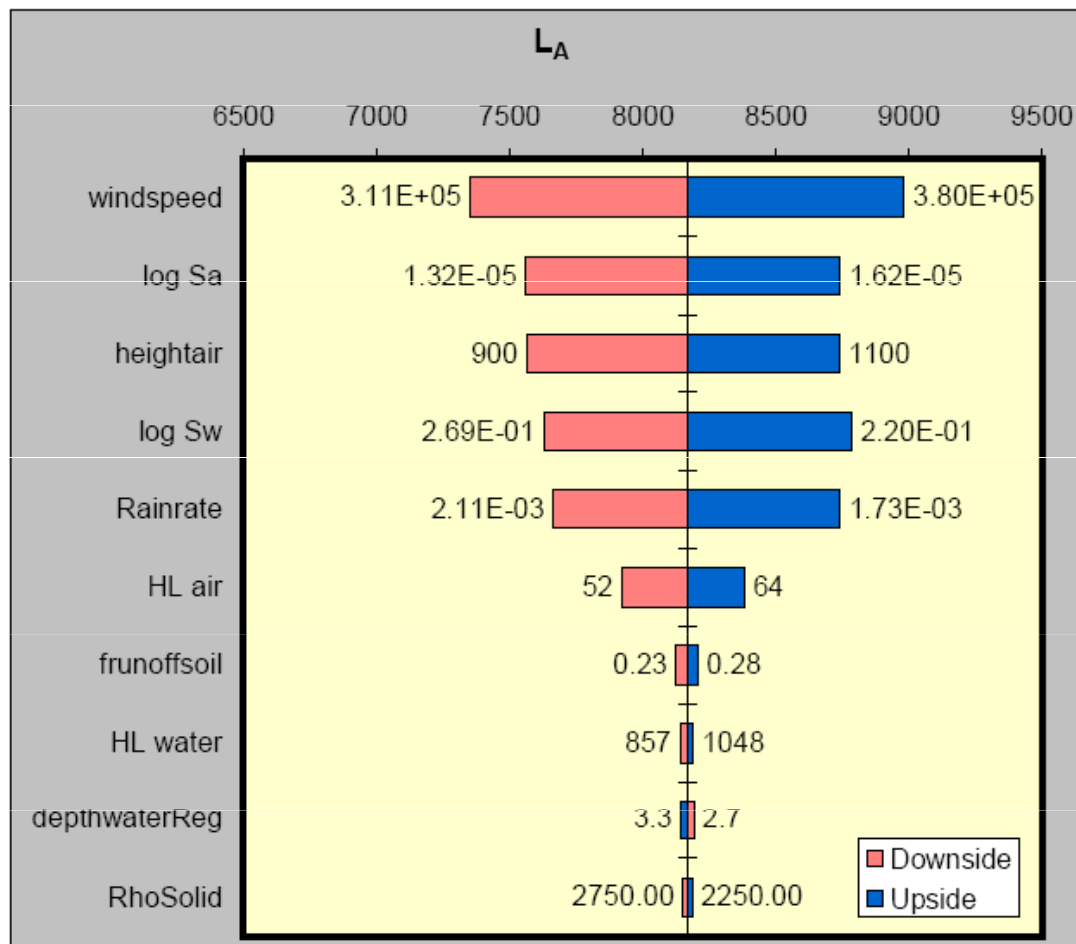
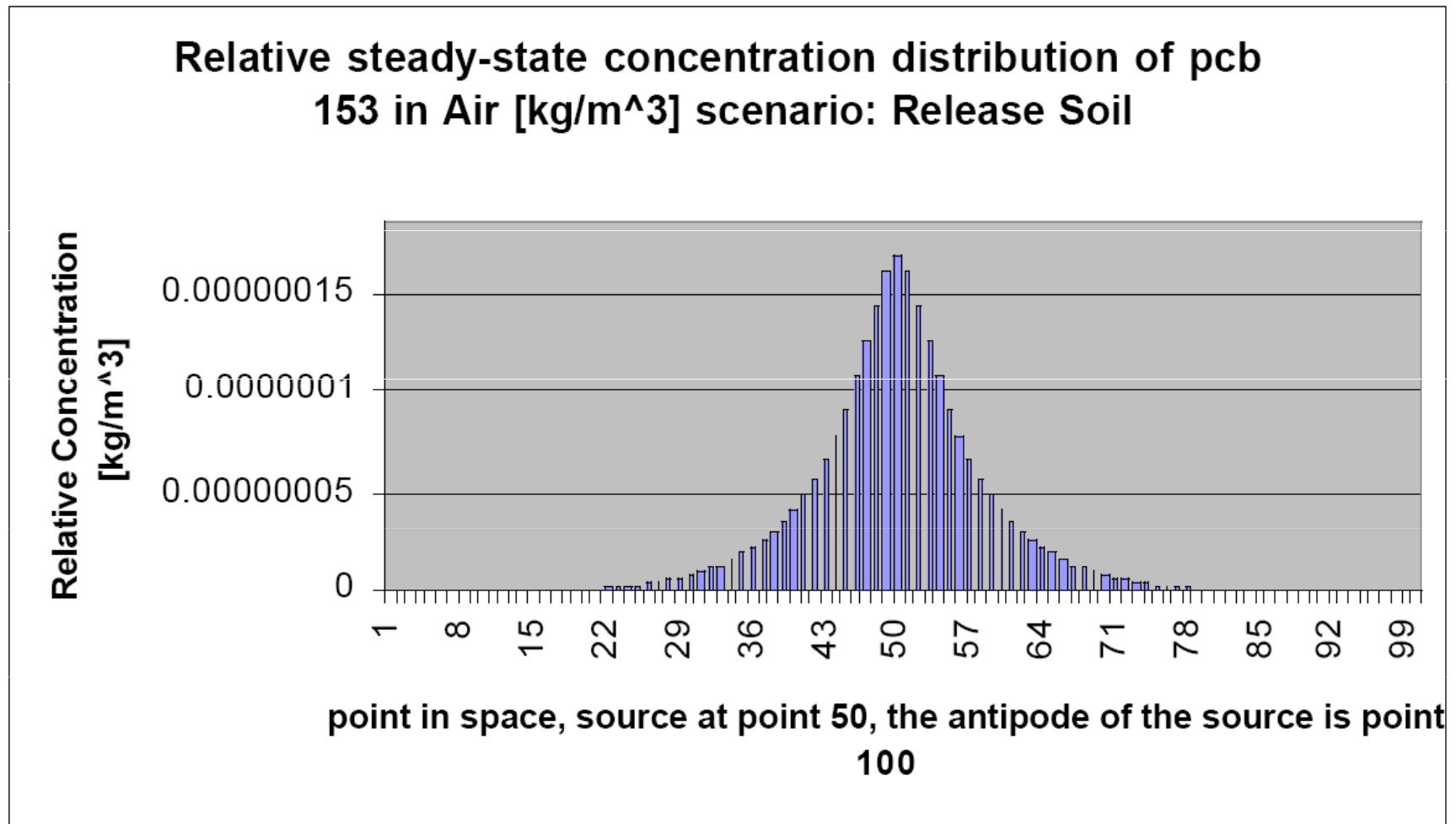


Figure 4.1: Tornado chart for lindane (γ -HCH), characteristic travel distance in air (L_A). The 10 most sensitive model parameters varied by $\pm 10\%$. (Parameter names defined in Appendix.)

Prezentace výsledků modelu

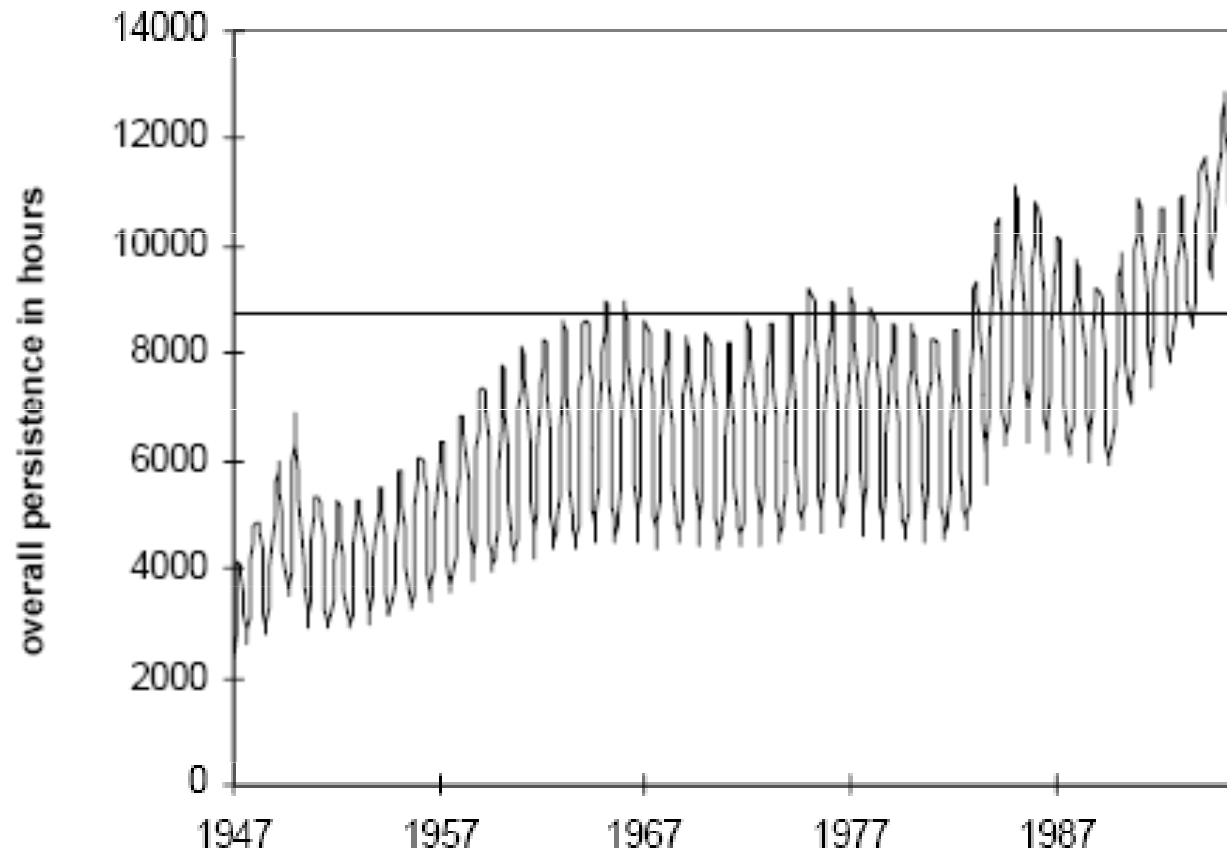
▣ Grafy



Chemrange 2.1 – A Multimedia Transport Model for Calculating Persistence and Spatial Range of Organic Chemicals

Prezentace výsledků modelu

▣ Grafy- dynamické modely



WECC Report 1/98

An Integrated Criterion for the
Persistence of Organic Chemicals
Based on Model Calculations

Frank Wania

Závěr

- **The Canadian Centre for Environmental Modelling and chemistry**
 - **ChemCAN Model**

- **U.S. Environmental Protection Agency**
 - **Estimation Program Interface (EPI) Suite**

- **EQC, CalTox, SimpleBox, ELPOS, TAPL3, BETRGlobal, ClimoChem, CemoS2, PLANTX, MSCE-POP, HYSPLIT, CHEMCAN, CTSPAC, NIAES-MMM-Global model, CoZmo-POP**