



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

Rozdělení distribučních modelů

Různé způsoby dělení modelů

Ustálené vs. neustálené = obsahují časovou proměnnou?

(Statické vs. dynamické)

Rovnovážné vs. nerovnovážné = *nachází se složky prostředí pod TD rovnováhou?*

Z fundamentálního hlediska:

Stochastické modely

Deterministické modely

Rozdělení distribučních modelů

Stochastické modely

- Zahrnují prvek náhody
- Krigink, IDW, RF, CART, neuronové sítě
- Máme k dispozici soubor měřených hodnot – aproximace

Deterministické modely

- Při stejných počátečních podmínkách poskytují stejné výsledky (?)
- Popisují prostředí a jeho procesy pomocí fyz-chem vztahů
- Máme k dispozici vlastnosti látek a prostředí – nepotřebujeme měření
= Mechanistické modely
- Hysplit...

Použití distribučních modelů polutantů

- Predikce
- Simulace
- Zkoumání rozdělení polutantu mezi složkami prostředí
- Zkoumání významnosti transportních a transformačních procesů
- Analýza rizik
- Nástroje pro legislativu
- Identifikace rizikových vlastností nových polutantů
- Zpětná „predikce“, analýza hmotnostní bilance polutantů v prostředí

Tvorba modelu

- Formulace problému (je nutné vytvářet nový model?)
- Literární řešerše
- Návrh struktury modelu, transportních procesů
- Matematický popis
- Platforma pro řešení; závisí na typu modelu a způsobu použití
 - ▣ MS Excel, Matlab, R, Uživatelský software
- Programování modelu, testování
- Analýza citlivosti
- ...

Tvorba modelu – základní pojmy

- **Validace** – odborné zhodnocení modelu z hlediska matematického popisu a fyz-chem definicí
- **Kalibrace** – statistické porovnání modelu s reálnými daty.
- **Verifikace** – statistické porovnání výsledku modelu s nezávislým datovým souborem
- **Robustnost** – ověření funkčnosti modelu při opakované aplikaci za různých podmínek
- **Post audit** – srovnání předpovědi modelu s experimentální činností prováděnou v budoucnosti.

Hlavní použití modelů

□ **Predikce**

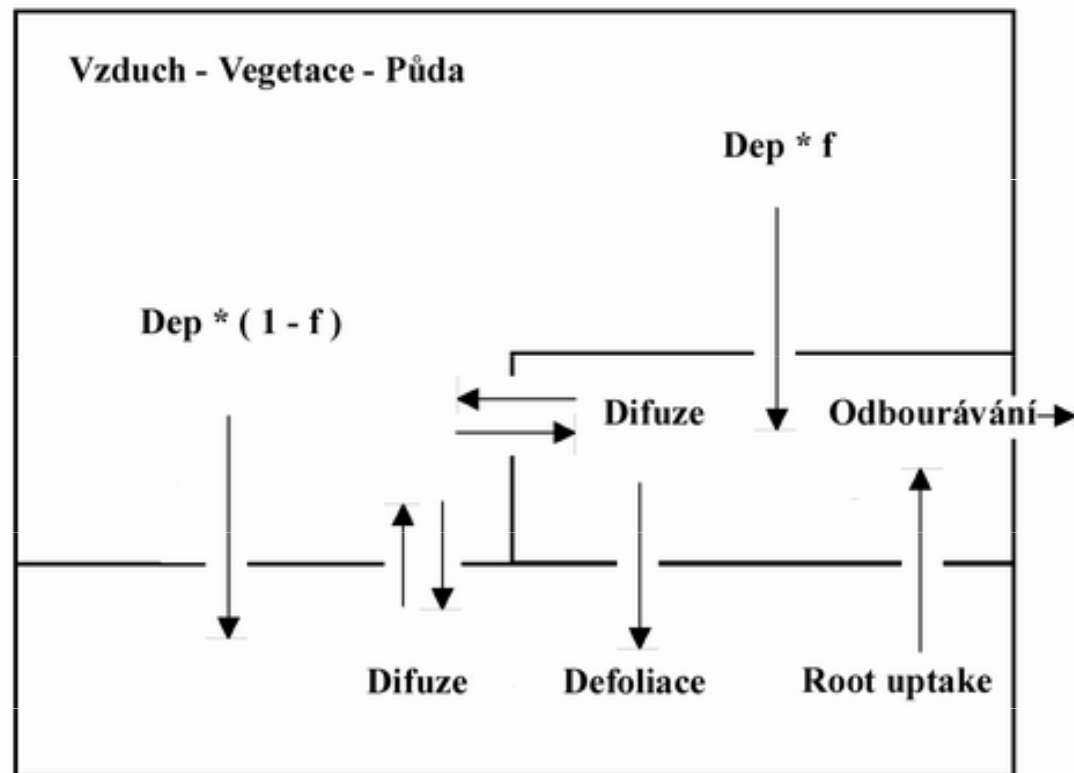
- Je problematická z hlediska validace a testování
- Je nutné mít dostatečně velké datové soubory pro vytvoření, validaci a nezávislé testování

□ **Simulace**

- Nevyžaduje validaci
- Používá se pro studium procesů, model tedy může být i zjednodušený

Boxové modely

- Prostředí je zjednodušeno na box skládající se z tzv. kompartmentů.
- Předpoklad homogenních kompartmentů pod TD rovnováhou

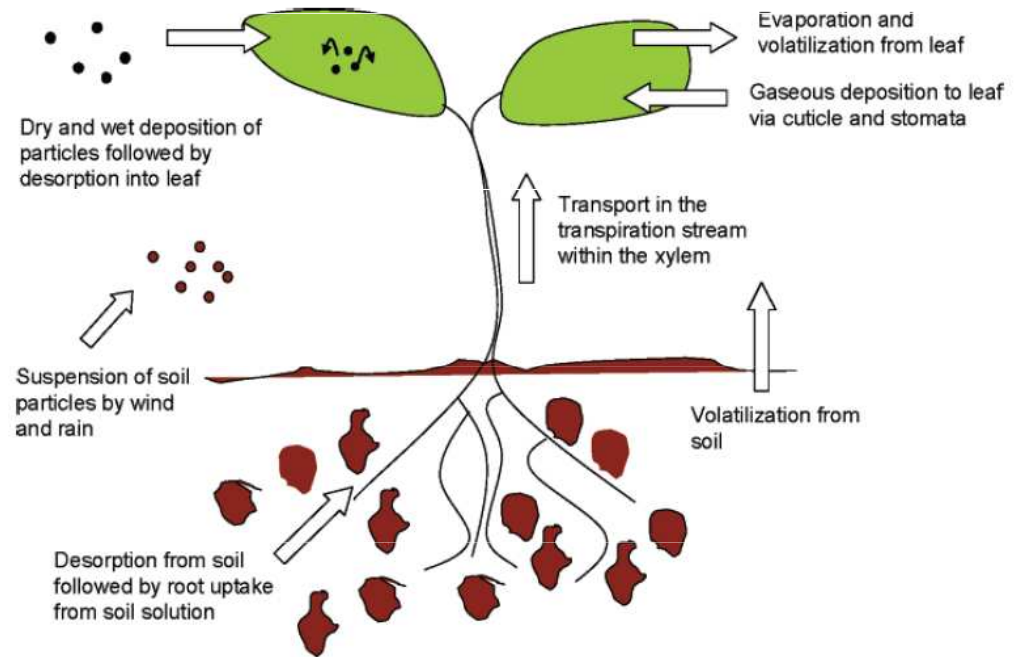
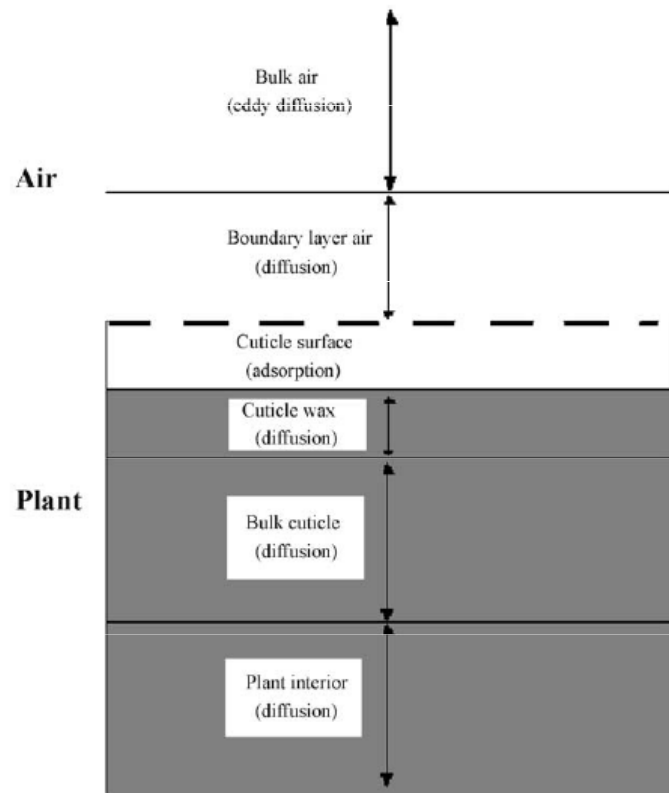


Boxové modely

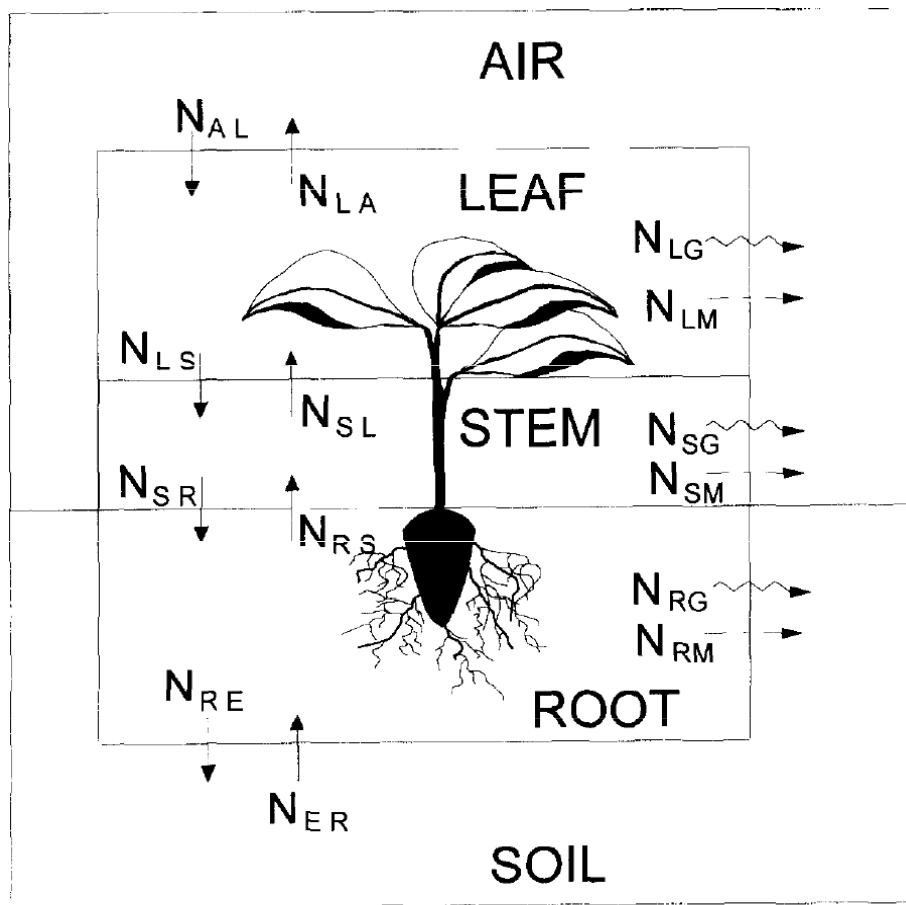
- **Rovnovážný**
 - Chemický polutant se rozděluje mezi jednotlivé kompartmenty dle rozdělovacích koeficientů.
 - Žádný transport, transformace ani emise
- **Rovnovážný ustálený**
 - V modelu jsou zavedeny transformační reakce a emise
 - Stále existuje rovnovážné dělení mezi kompartmenty
- **Nerovnovážný ustálený (steady state)**
 - Mezi jednotlivými kompartmenty existují transportní procesy
 - Koncentrace se v čase nemění
 - Řešení je založeno na soustavě lineárních rovnic
- **Nerovnovážný neustálený (unsteady state)**
 - Koncentrace se mění v čase
 - Řešení je založeno na soustavě diferenciálních rovnic

Boxové modely

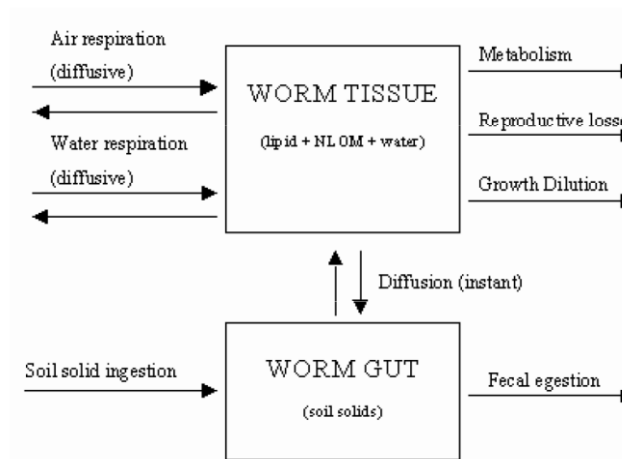
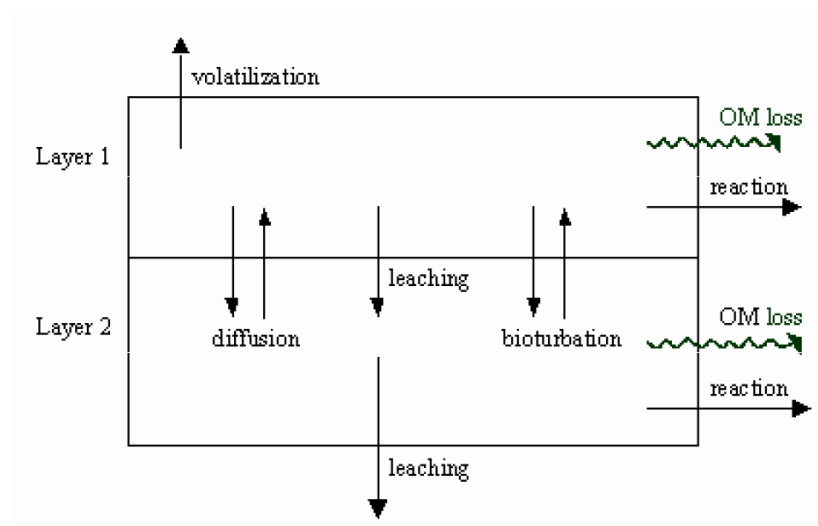
- Boxový model může reprezentovat celé životní prostředí, ale i jeho složky



Boxové modely



Hung et al. Chemosphere 35,5, 1997



E. Webster and D. Mackay BASL4 Model: Users' Manual, CEMC Report No. 200702

Boxové modely

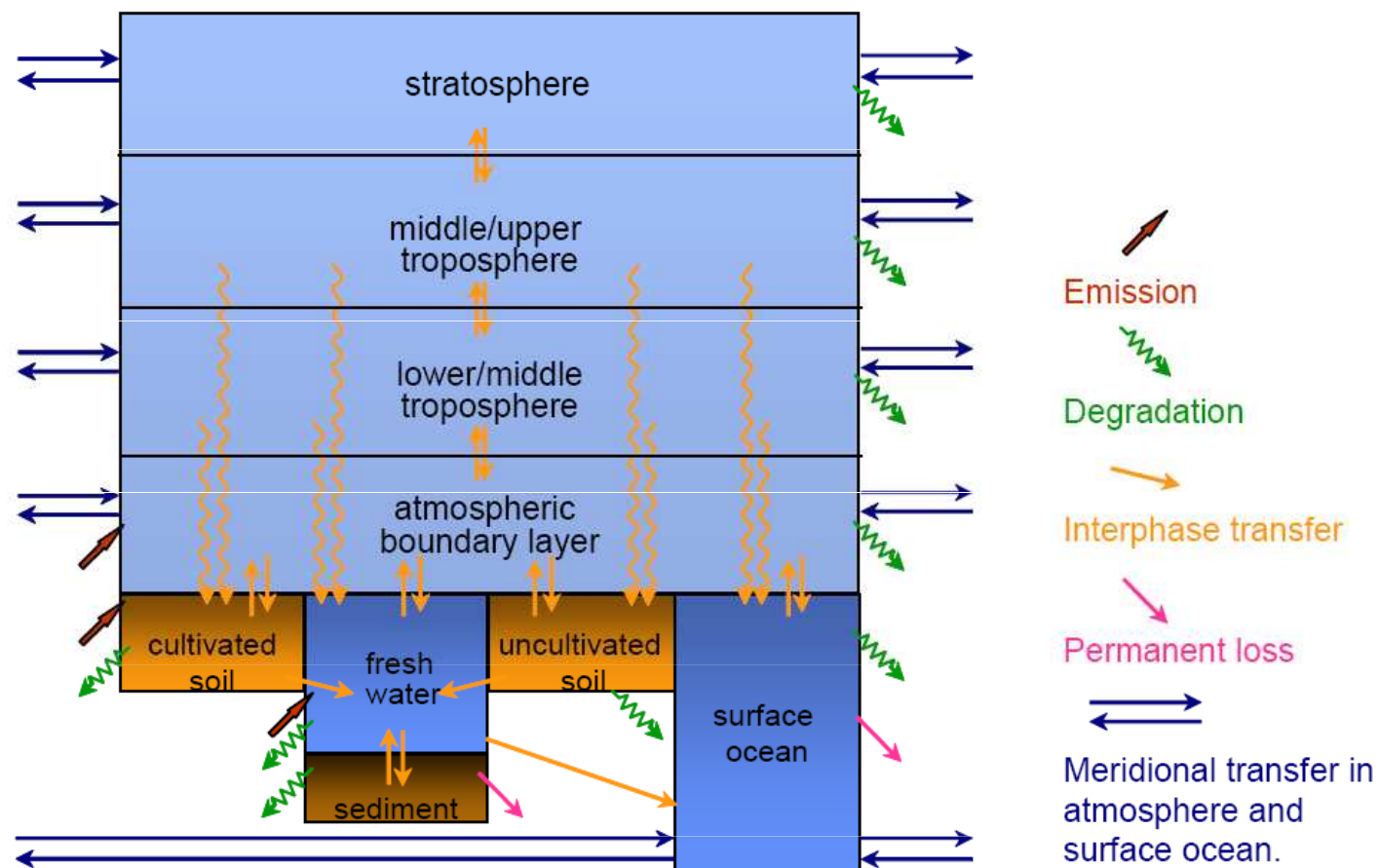
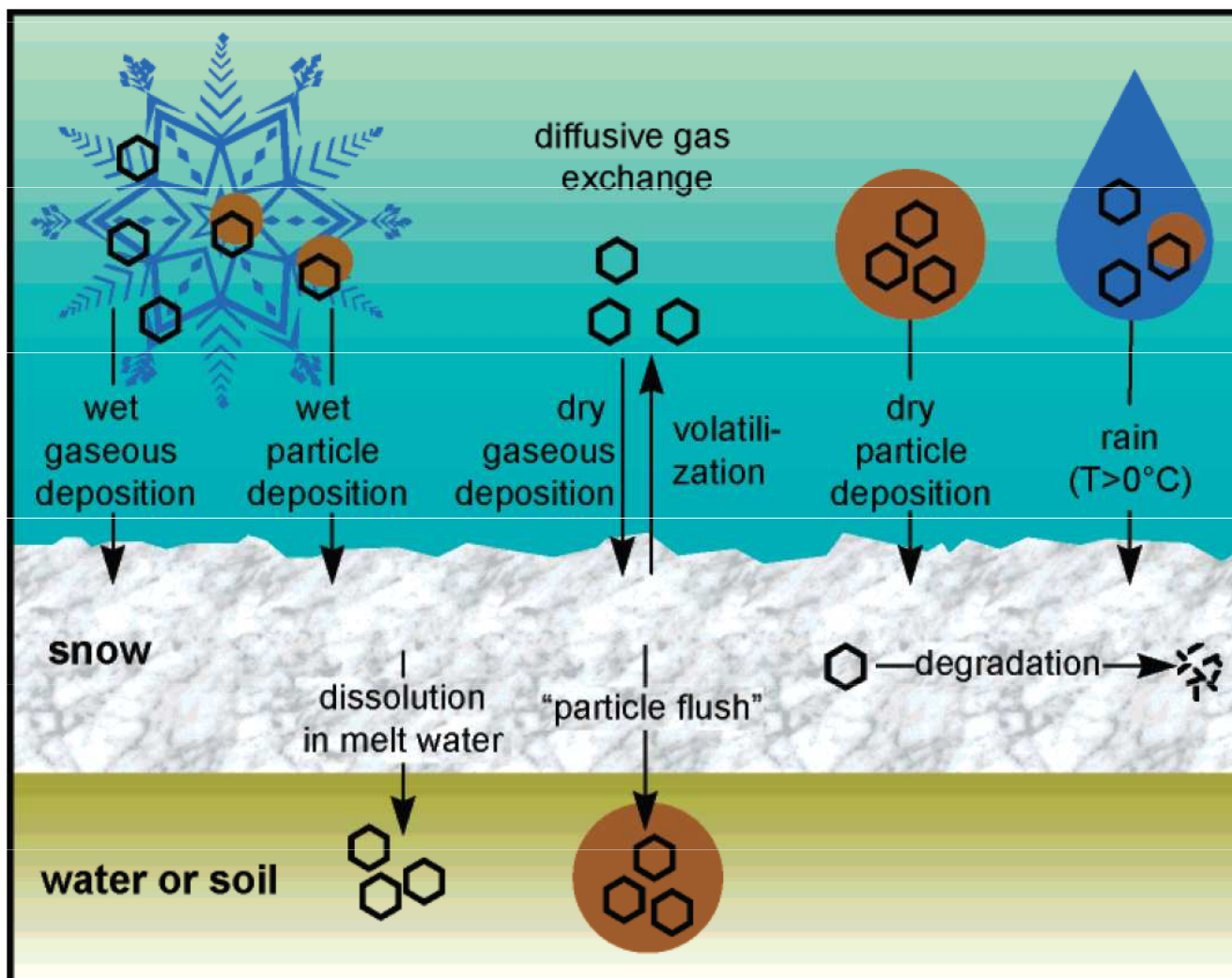


Figure 8: Globo-POP compartments.

Boxové modely



Boxové modely

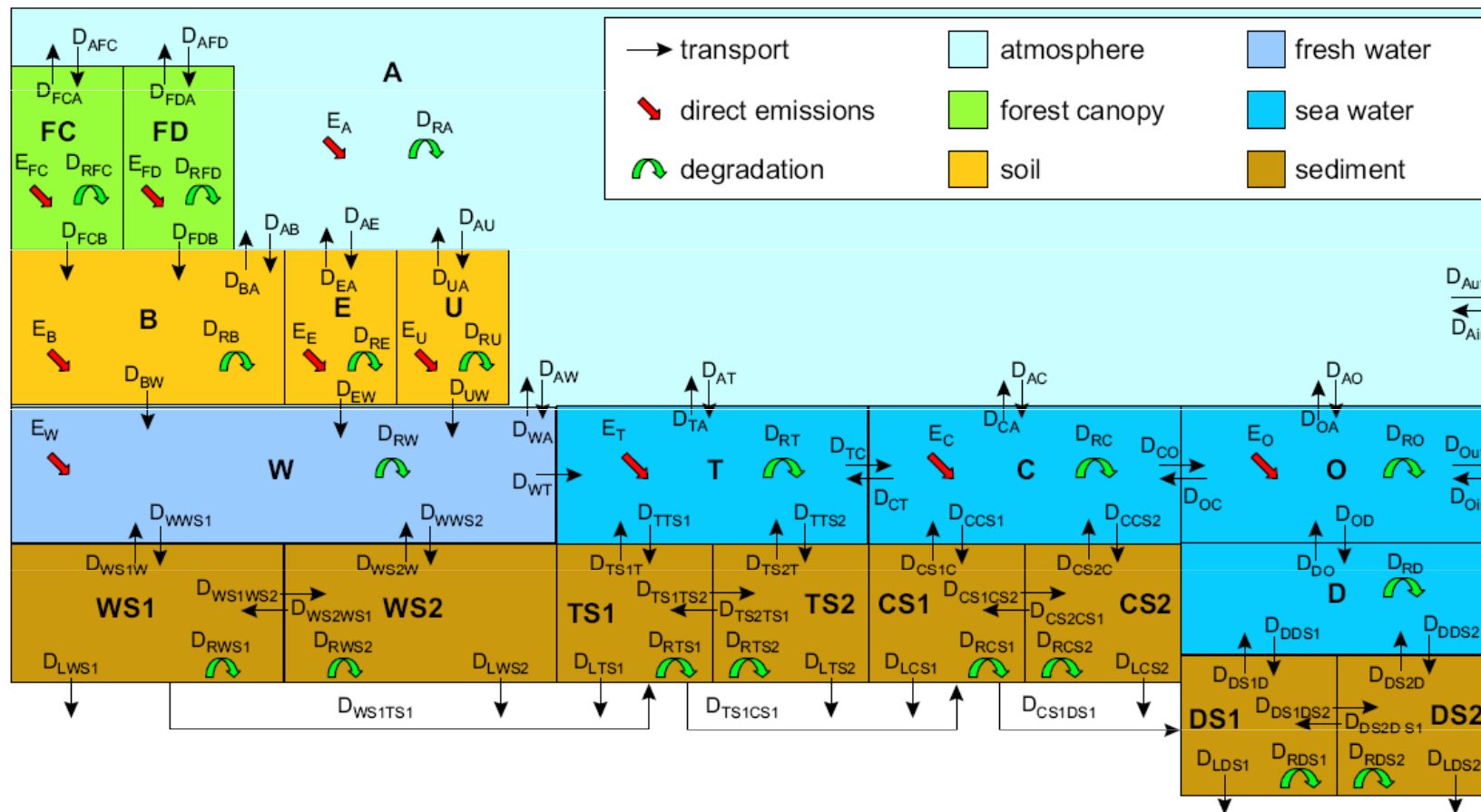
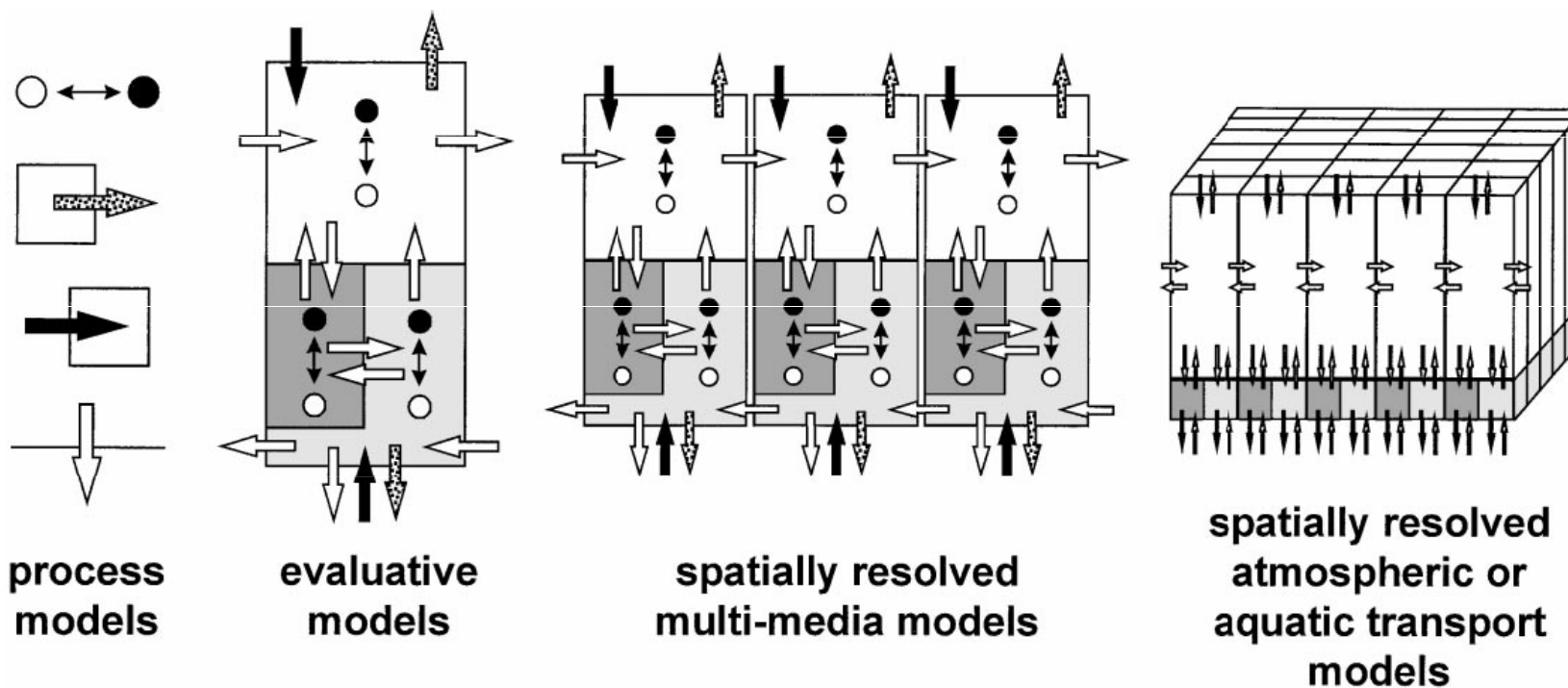


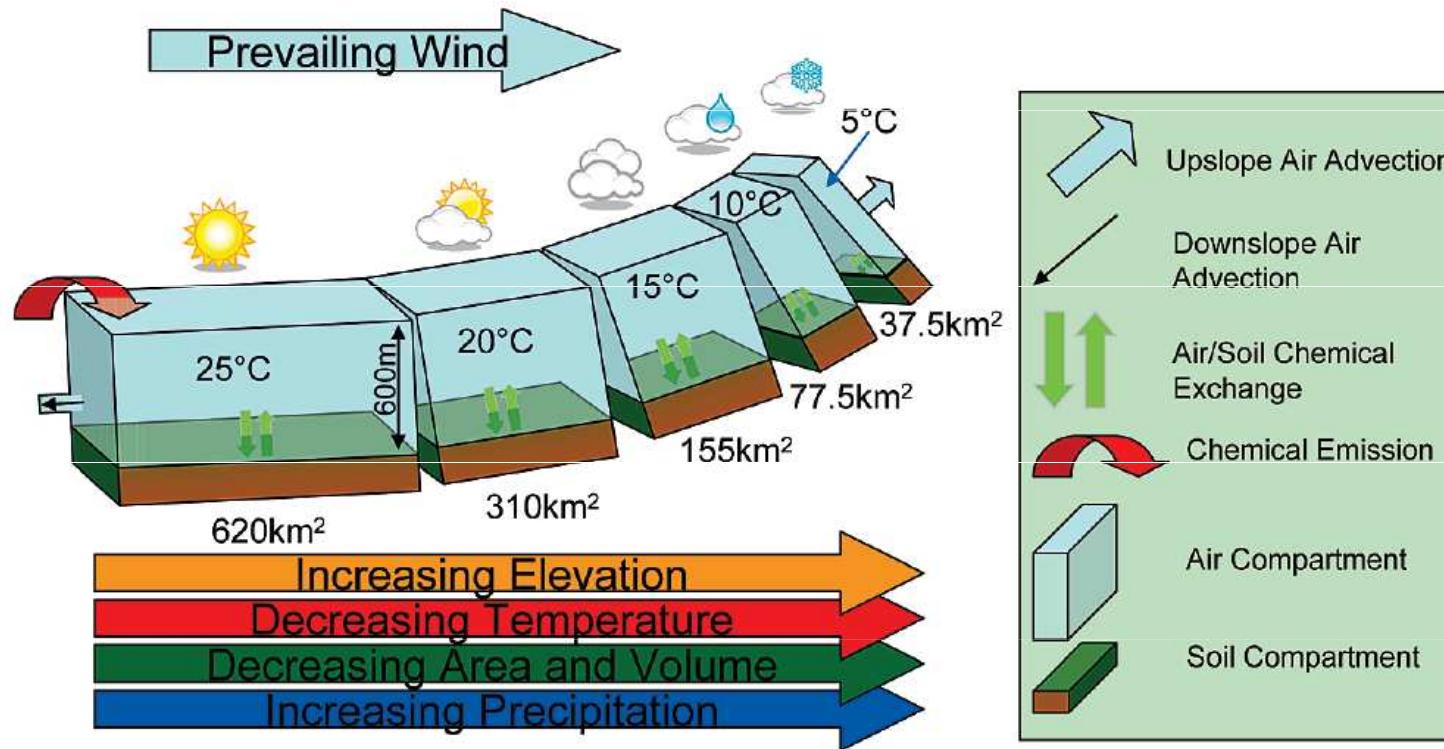
Fig. 2. Schematic representation of the environmental compartments and contaminant fate processes in CoZMo-POP 2.

Boxové modely

F. Wania, D. Mackay / Environmental Pollution 100 (1999) 223–240



Boxové modely



**On the Mechanism of Mountain
Cold-Trapping of Organic Chemicals**

Boxové modely

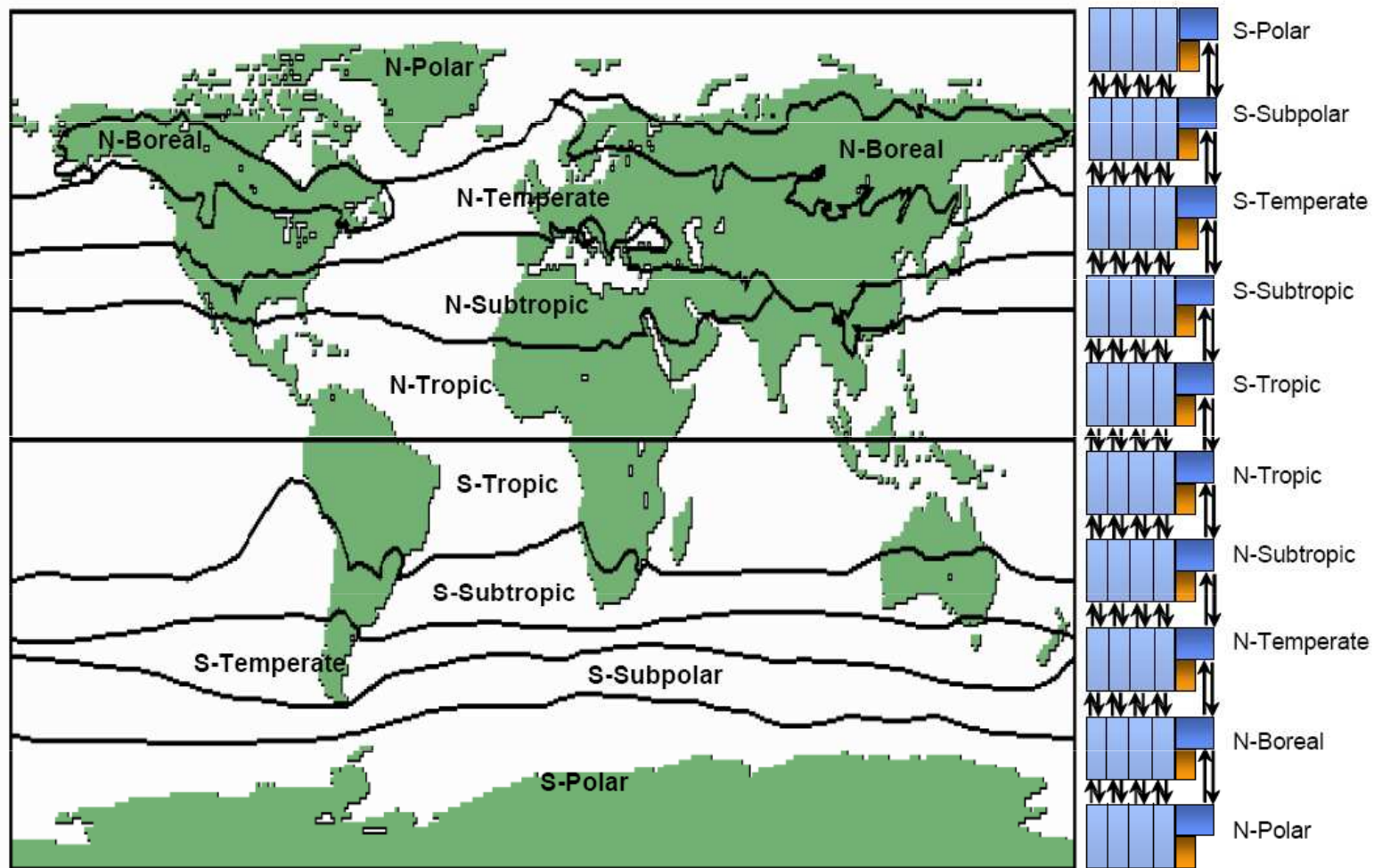
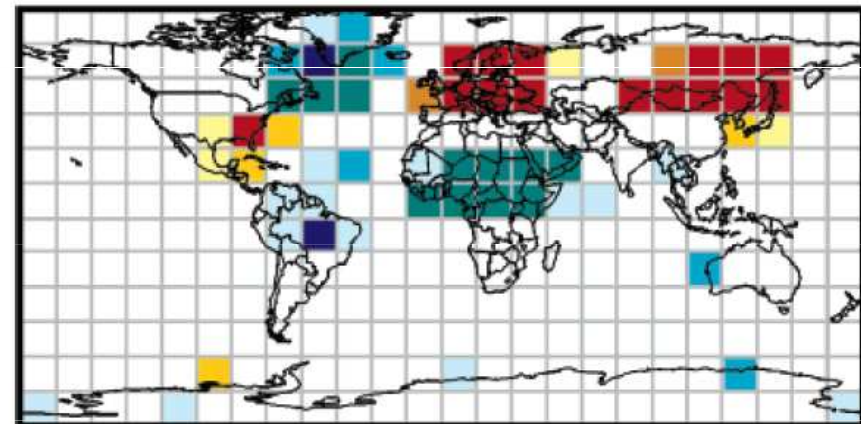


Figure 7: Globo-POP climate zones.

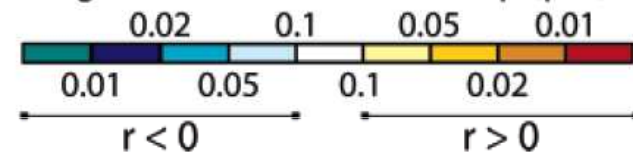
Boxové modely

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96
97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168
169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192
193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216
217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240
241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264
265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288

Regional segmentation of the BETR-Global model showing numbers used to identify regions



Significance of Relationship ($p <$)



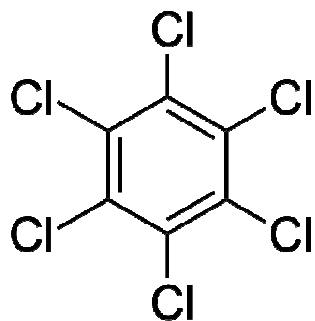
M. Macleod et al., Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 6749-6756

Distribuční modely a POPs

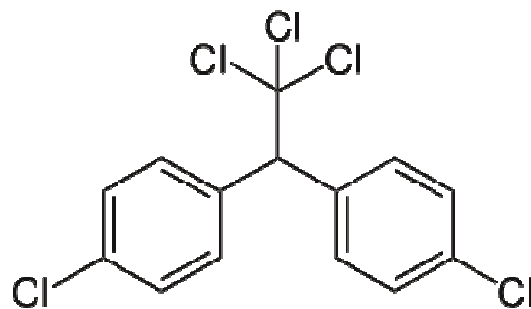
- ▣ **Různý „osud“ polutantů v prostředí**
 - „Jednoduchý“- polutanty se pohybují pouze mezi několika kompartmenty (2), nebo uvnitř jednoho
 - Multifázové chování POPs

- ▣ **Persistentní organické polutanty**
 - Lipofilita
 - Bioakumulace
 - Persistence
 - Toxicita
 - Široká škála kombinací fyz-chem. vlastností
 - Řada transportních a transformačních mechanismů
 - **Mají tendenci vyskytovat se ve všech složkách prostředí**

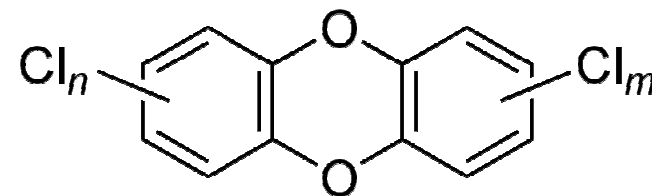
Distribuční modely a POPs



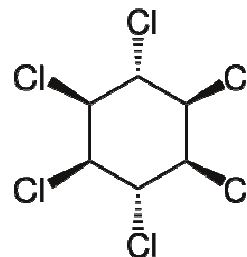
hexachlorbenzen



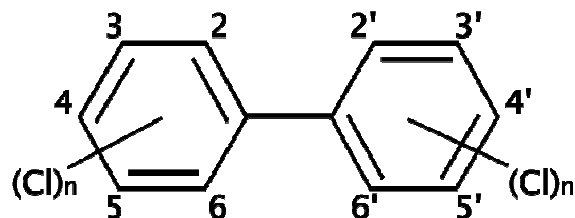
DDT



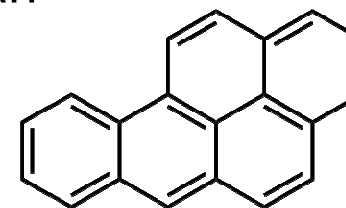
PCDD



hexachlorcyklohexan



polychlorované bifenyly



polycyklické aromatické uhlovodíky
B(a)P

Distribuční modely a POPs

▣ Persistence

- Odolnost vůči rozkladu
- Různé mechanismy v různých složkách prostředí
- Pro zjednodušení se v modelech nahrazuje „poločasem života“. Analogie s jaderným rozpadem
- $C = C_0 e^{-kt}$ $t_{0,5} = \ln 2 / k$
- Ve vzduchu v rádech hodin, ve vodě stovky dní, v půdě a sedimentu desítky tisíc hodin
- Součást výrobního záměru většiny POPs, použití Cl a Br v molekulách

▣ Lipofilita

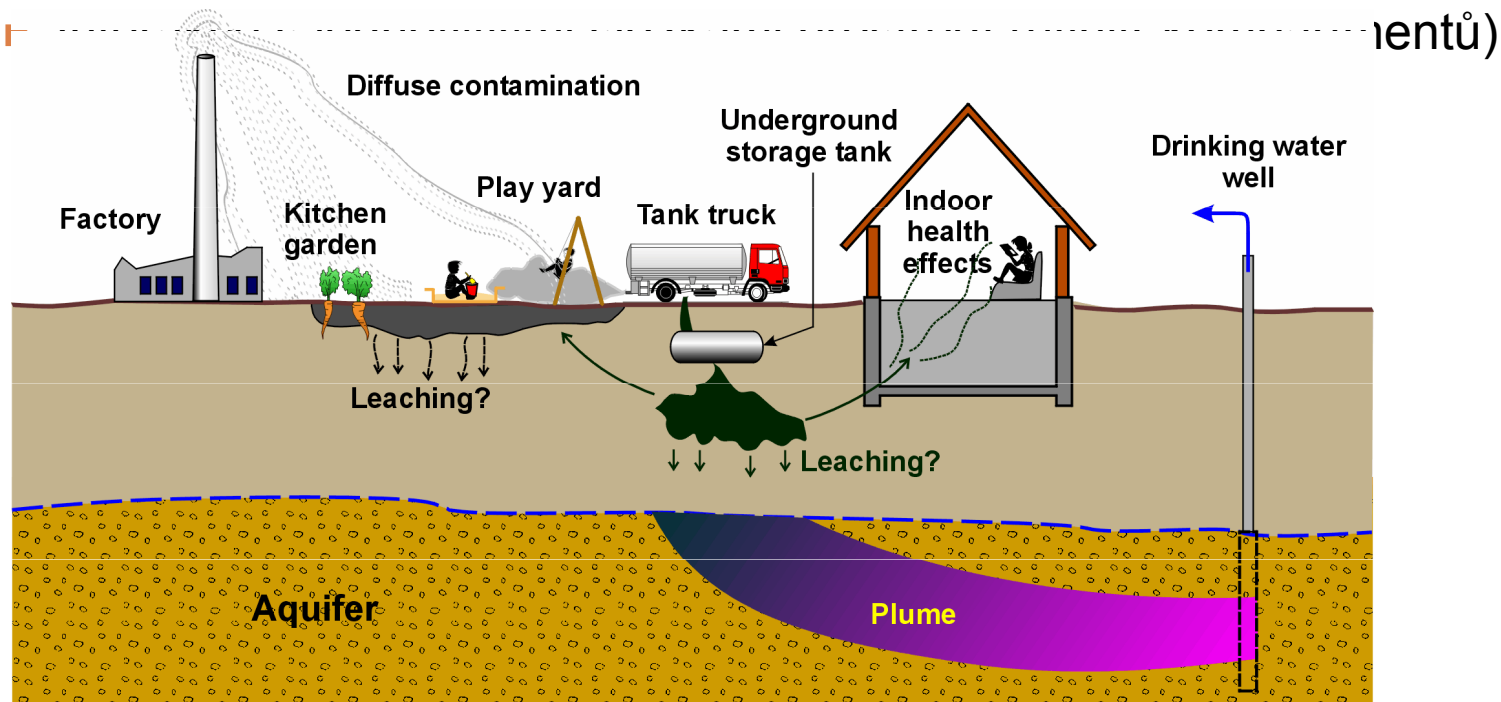
- Nepochární sloučeniny, preferují lipidickou fázi
- Málo těkavé, preferují terestrické systémy
- lipofilita + persistence = bioakumulace

▣ Toxicita

- Řada mechanismů. Neurotoxicita, endokrinní disruptory, sensibilizace, reprodukční toxicita, teratogenita, karcinogenita

Osud POPs v prostředí

- Je výsledkem interakce vlastností polutantů s vlastnostmi prostředí
- Dílčí kroky
 - Emise (primární zdroje, sekundární zdroje)
 - Transport / transformace
 - Vstup do jiných složek prostředí (kompartmentů, fází)
 - Pohyb v těchto složkách prostředí



Osud POPs v prostředí

- ▣ Interakce POPs se složkami prostředí
- ▣ Rovnovážné dělení
 - Je založeno na principu Nernstova rozdělovacího koeficientu
 - $K_{12} = C_1 / C_2$
 - C_1 a C_2 jsou rovnovážné koncentrace
 - Chemická látka je tak dlouho v kontaktu s fázemi systému, až dojde k ustálení koncentrací
 - Dynamický stav
 - Praktické problémy zjištění K zvláště u POPs
 - Nízká rozpustnost většiny POPs
 - Interakce s fázovým rozhraním
 - Teplotní závislost K



Rozdělovací koeficienty

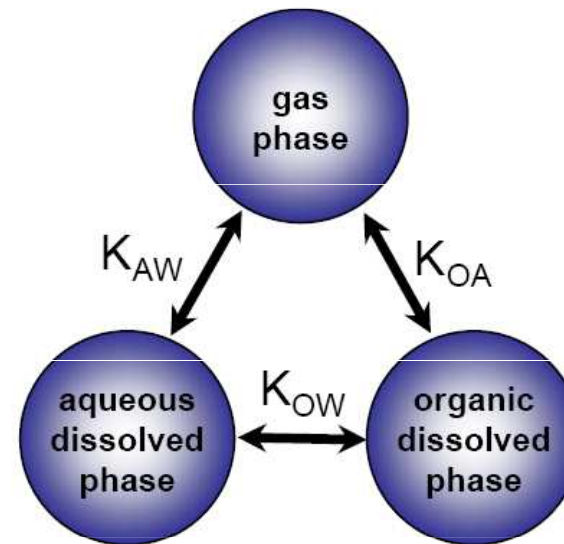
Rozdělovací koeficienty - použití

- ❑ RK jsou základem distribučních modelů POPs
- ❑ Používají se k popisu dělení polutantu uvnitř kompartmentů mezi jejich složkami
- ❑ V případě ustálených rovnovážných modelů popisují také dělení polutantu mezi kompartmenty
- ❑ Pomocí rozdělovacích koeficientů můžeme orientačně zjistit dělení polutantů v prostředí, mezi více fázemi a kompartmenty
- ❑ Environmentální rovnováha v životním prostředí nastává pouze ojediněle = zjednodušení ve všech distribučních modelech

- ❑ Rovnovážné modely od nerovnovážných odlišuje přítomnost mezifázového transportu (mezi kompartmenty)

Rozdělovací koeficienty

- ▣ **Koeficient, konstanta, faktor...**
- ▣ **Existuje velký počet rozdělovacích koeficientů**
- ▣ **Značení není unifikované**
 - oktanol-voda, K_{ow}
 - vzduch-voda, K_{aw}
 - atmosférické částice-vzduch, K_p
 - vzduch-vegetace, K_{av}
 - půda-voda, K_{sw}
 - oktanol-organický uhlík, K_{oc}
 - sediment-voda, K_{sew}
 - biota-voda, K_{bw}
 - Biokoncentrační a bioakumulační faktor, BCF, BAF
- ▣ **Jednotky!**
 - Většina rozdělovacích koeficientů je bezrozměrných
 - Některé rozdělovací koeficienty mají jednotky i bezrozměrnou variantu (K_{sw})



Rozdělovací koeficienty

□ Rozdělovací koeficienty jsou závislé na vnějších podmínkách

- Teplota
Van't Hoffova aproximace

$$\ln K_1/K_2 = \Delta H^\circ / R(1/T_2 - 1/T_1)$$

- T_1 a T_2 , environmentální a referenční teplota, pozor na pořadí
- ΔH° - entalpie fázové změny

- Regresní rovnice

$$\log K_T = A + B/T$$

□ Značení není unifikované

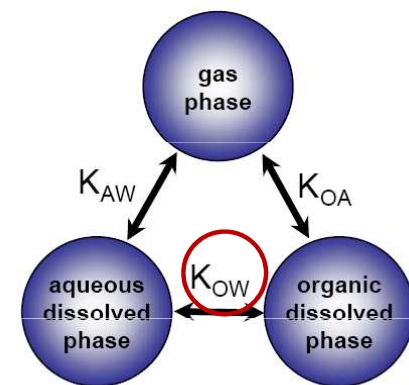
- K_{sw} , K_{sw}' , $K_s \dots$

Rozdělovací koeficient K_{ow}

- Jeden ze základních rozdělovacích koeficientů
- Slouží pro výpočet odvozených rozdělovacích koeficientů K_{sw} , K_{oa} , K_{sew} , BCF
- Začal být používán v 1. pol 20 století pro účely studia vstřebávání léků
- Oktanol jako analog tukových tkání
- Je mírou hydrofobnosti polutantů

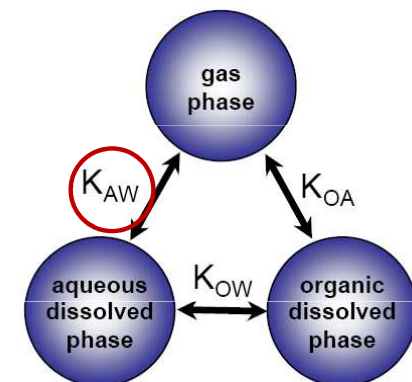
Většina hydrofobních polutantů je dobře a celkem konstantně rozpustná v oktanolu, ale značně se liší rozpustností ve vodě. Zdrojem variability je tedy rozpuštění ve vodě

- „Shake flask“ je klasická metoda stanovení



Rozdělovací koeficient K_{aw}

- Jeden ze základních rozdělovacích koeficientů
- Slouží pro výpočet odvozených rozdělovacího koeficientu K_{oa}
 - $K_{oa} = K_{ow} / K_{aw}$
- Především se používá pro popis dělení polutantu mezi dešťové kapky a vzduch při popisu vnitrooblačného a podoblačného vymývání
- Je bezrozměrnou variantou “Henryho kons

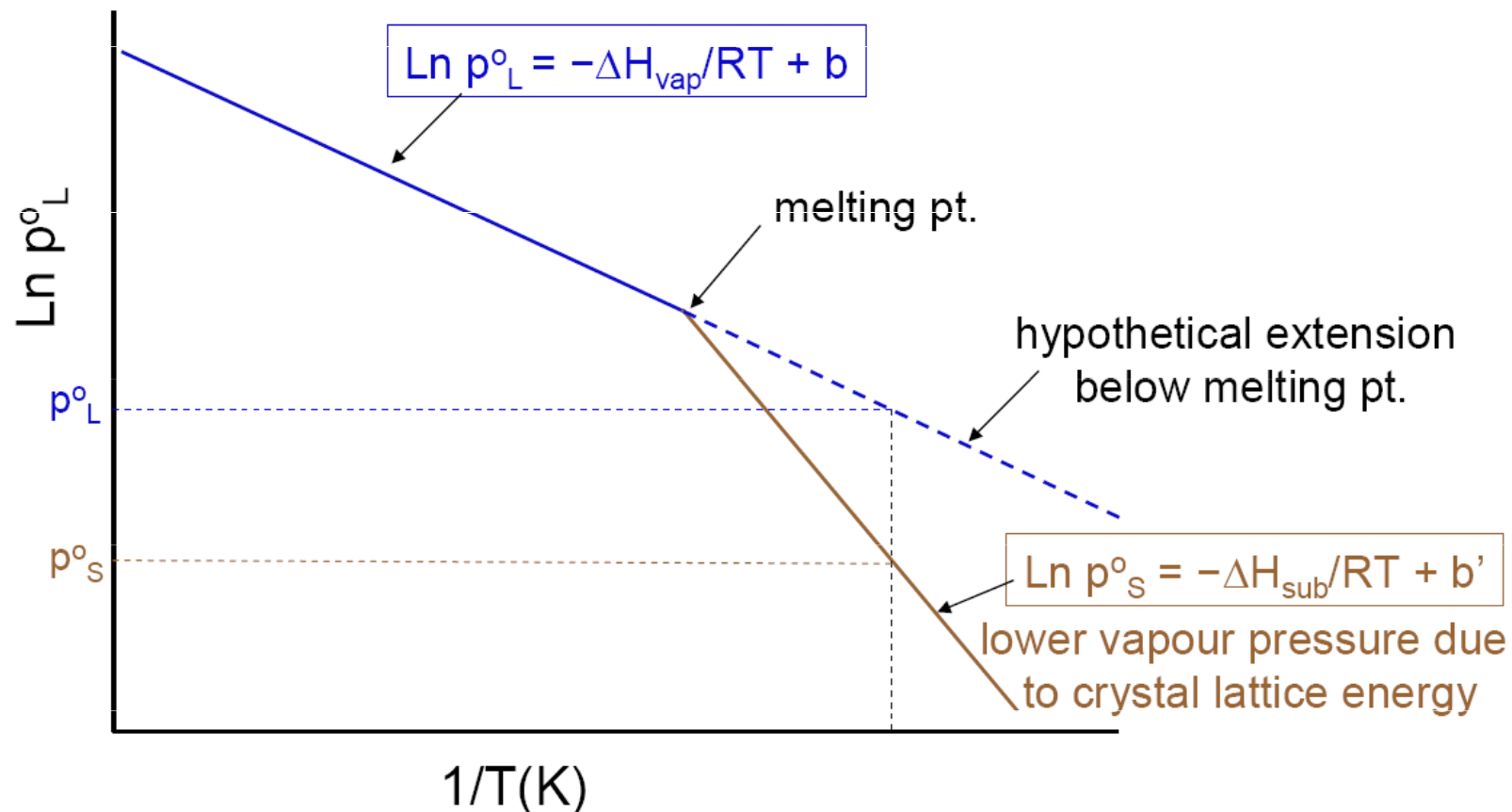


Henryho konstanta a tlak nasycených par

- Tlak nasycených par je mírou těkavosti polutantu
- Rozpustnost polutantu
- Dělení A/W
 - $H = p_s / c_s$ Pa m³ mol⁻¹
- Bezrozměrnou verzi získáme pomocí stavové rovnice ideálního plynu
 - $P V = n R T$
 - $K_{aw} = H / R T$
- K_h je někdy prezentována jako H, někdy jako H⁻¹, někdy je H přímo K_{aw}

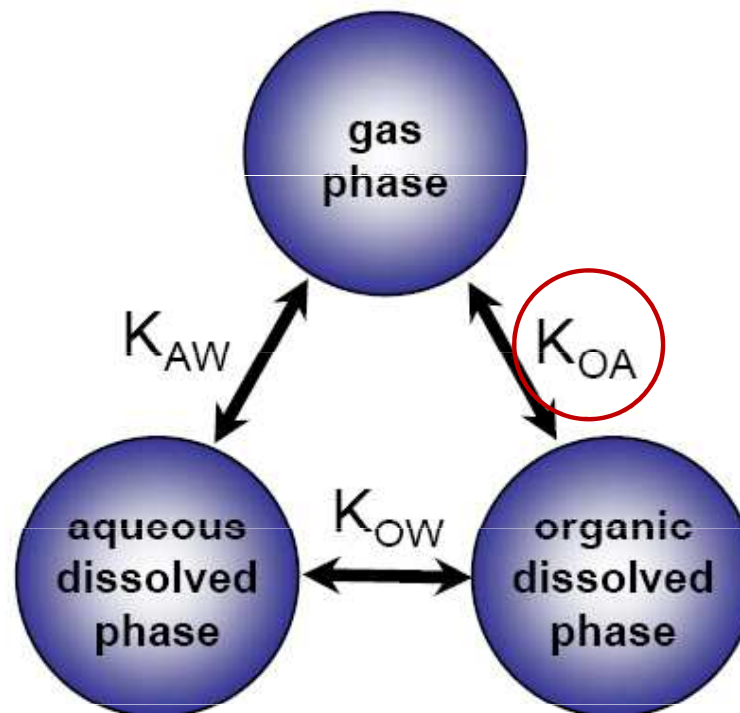
Tlak nasycených par. p_s p_l (Pa)

- Tlak nasycených par je mírou tendence látek tékat
- Tlak nasycených par na hladinou podchlazené kapaliny “subcooled liquid vapor pressure“ p_l , p_{ol}
- Použití p_s a p_{ol} souvisí nízkými environmentálními



Rozdělovací koeficient K_{oa}

- ❑ Používá se pro popis dělení polutantu mezi vzduchem a tuhými frakcemi obsahující organický uhlík
- ❑ Atmosférické částice, povrch listů a jehlic
- ❑ Půdní plyn / organická hmota, plicní tkáň, sliznice nosu



Rozdělovací koeficient $K_{p(sa)}$ (atm. částice / vzduch)

- ▣ Jeden z nejobtížněji definovatelných rozdělovacích koeficientů
- ▣ Velká důležitost z hlediska dálkového transportu polutantů
- ▣ Informace o zdrojích znečištění- velká variabilita typů částic

$$K_p = C_p / C_a \quad \text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$$

- ▣ **!Aerosol!** je směs tuhých, nebo kapalných částic a vzduchu
- ▣ K_p je korelován s tlakem nasycených par
- ▣ Frakce polutantu vázaná na tuhé částice je závislá na typu částic a jejich obsahu v atmosféře

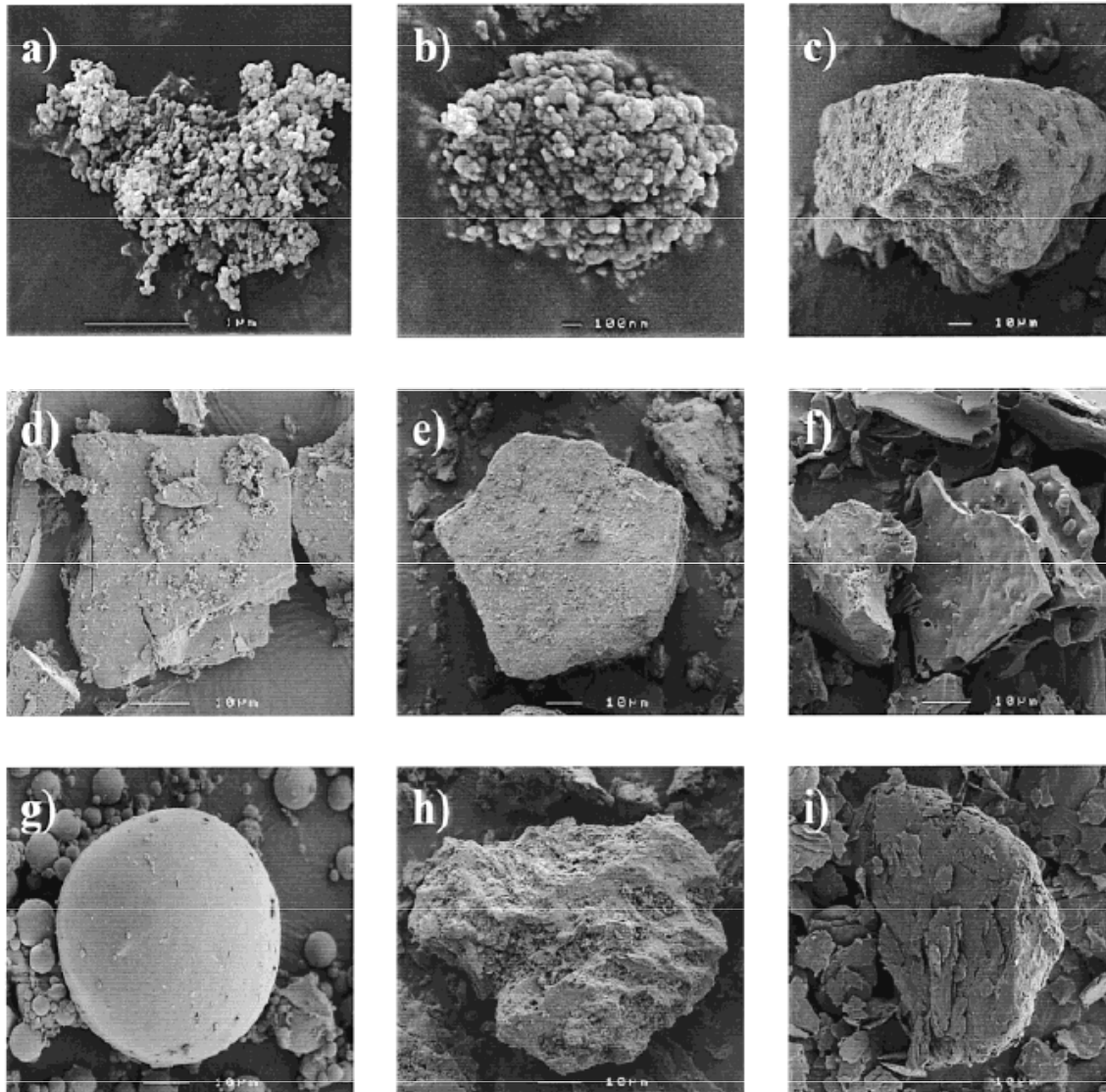
Rozdělovací koeficient K_p (atm. částice / vzduch)

- ▣ Junge-Pankowův model

$$\Phi = c\Theta / (p_1^0 + c\Theta)$$

- ▣ Φ frakce polutantu vázaná na tuhé částice, Θ plocha tuhých částic na jednotku objemu ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$), c koeficient specifický pro sloučeninu 17,2 Pa cm, souvisí s energetickou změnou
- ▣ Nejlepší shoda byla pozorována pro více těkavé polutanty jako jsou nižší PCB. U PAHs dochází k podhodnocení
- ▣ Reverzní sorpce, konečný počet míst na povrchu částic dostupných pro sorpci, čistě fyzikální proces

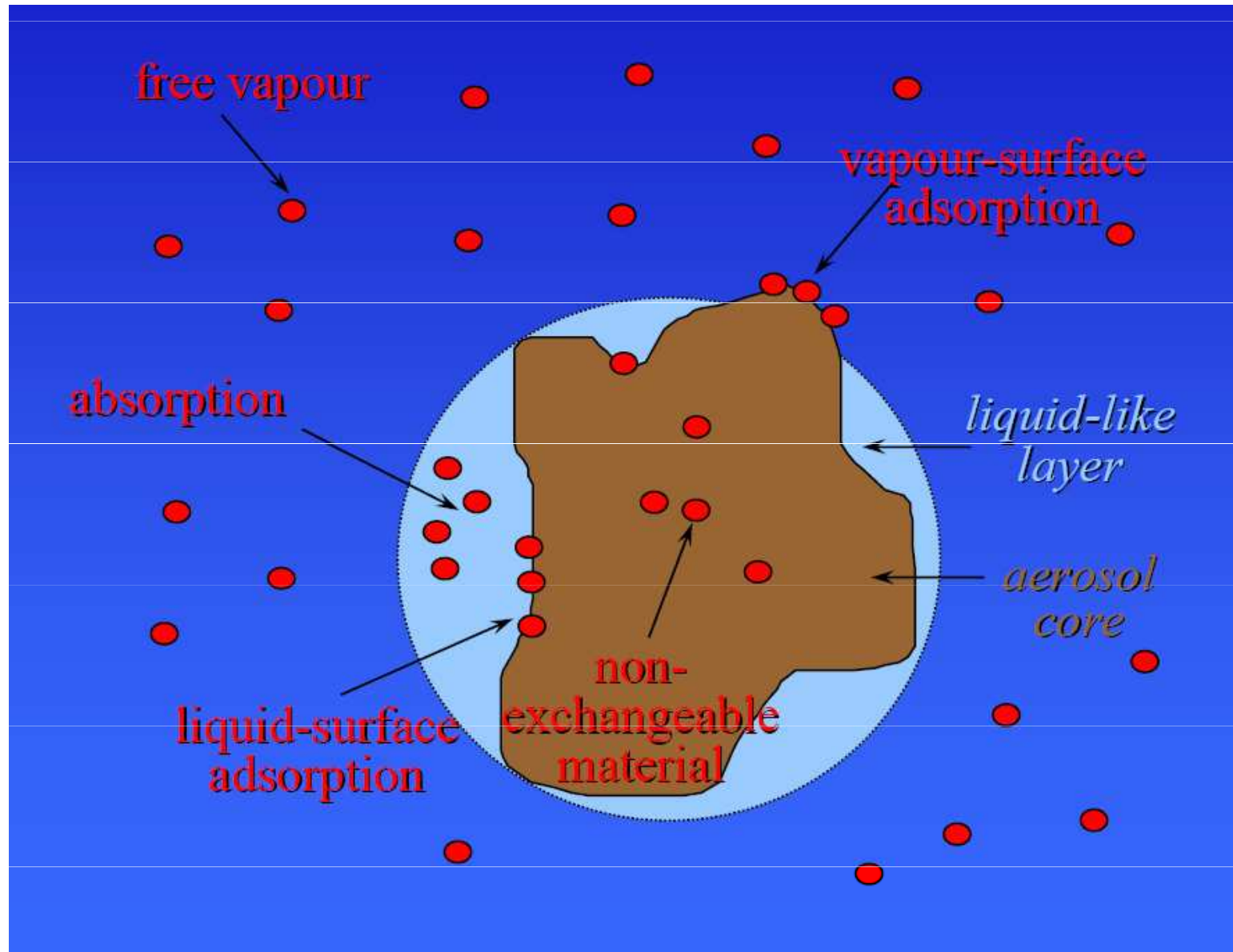
Rozdělovací koeficient K_p (atm. částice / vzduch)



Velká variabilita druhů částic.

FIGURE 1. Scanning electron microscopy images of different types of soot and soot-like materials: (a) traffic soot, (b) oil soot, (c) wood soot, (d) coal soot, (e) coal, (f) charcoal, (g) fly ash, (h) activated carbon, and (i) graphite.

Rozdělovací koeficient K_p (atm. částice / vzduch)



Rozdělovací koeficient K_p (atm. částice / vzduch)

- ▣ Junge-Pankowův model- zjednodušení

$$\log K_p = m_r \log p_1^0 + b_r$$

- ▣ Proces absorpce je zahrnut v členu b_r
- ▣ Více komplexní přístup umožňují modely založené na K_{oa}
- ▣ Harner-Bidleman

$$\log K_p = \log K_{oa} + \log f_{om} - 11,91$$

- ▣ f_{om} -frakce organické hmoty

Rozdělovací koeficient K_p (atm. částice / vzduch)

- Lohmann-Lammel, lepší výsledky pro PAHs, zahrnutí „černého uhlíku“

$$K_p = 10^{-12} \left((f_{om} MW_{oct} \gamma_{oct} / \rho_{oct} MW_{om} \gamma_{om}) K_{oa} + (f_{bc} a_{bc} / \rho_{bc} a_{sc}) K_{sca} \right)$$



organická hmota



saze

- K_p lze také zjednodušeně vypočítat pomocí *TSP* (total suspended particulates $\mu\text{g m}^{-3}$)

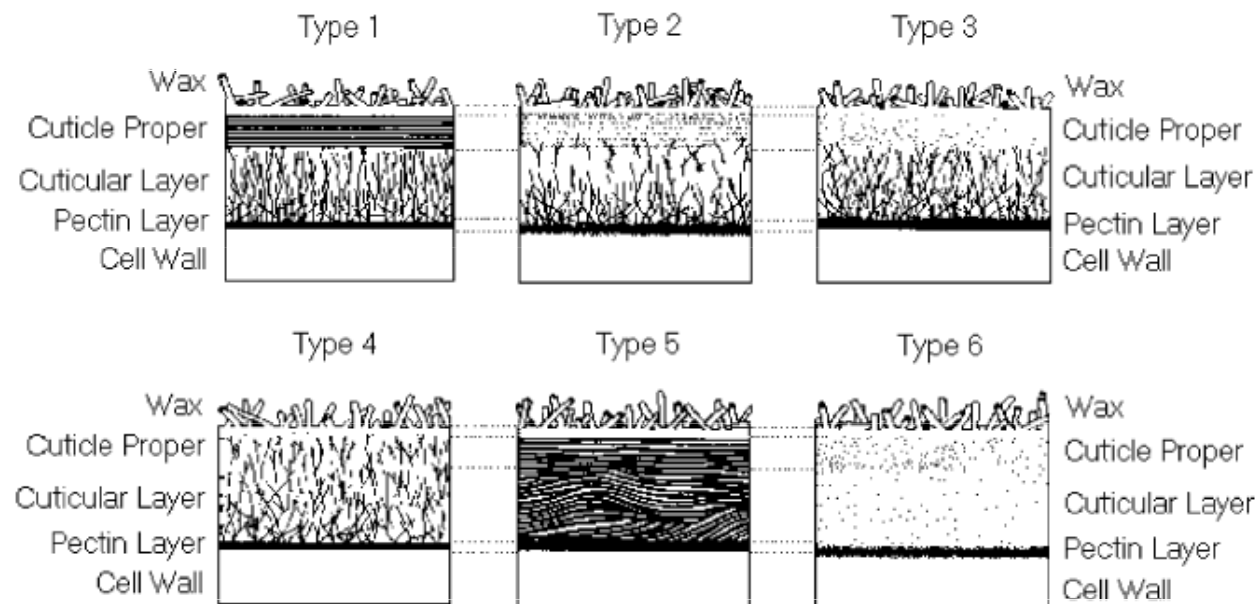
$$\Phi = K_p TSP / (1 + K_p TSP)$$

$$K_p = \Phi / (TSP(1 - \Phi))$$

Rozdělovací koeficient K_{va} (vegetace / vzduch)

- Vegetace = kontaktní povrch vegetace se vzduchem = listy, jehlice
- Proces dělení mezi vzduch a vegetací se skládá z
 - Zachycení polutantu a průnik do epikutikulárního vosku
 - Transport polutantu do hlubších struktur listu
- Průnik polutantu do hlubších struktur listu závisí na intenzitě vzduch-atm.

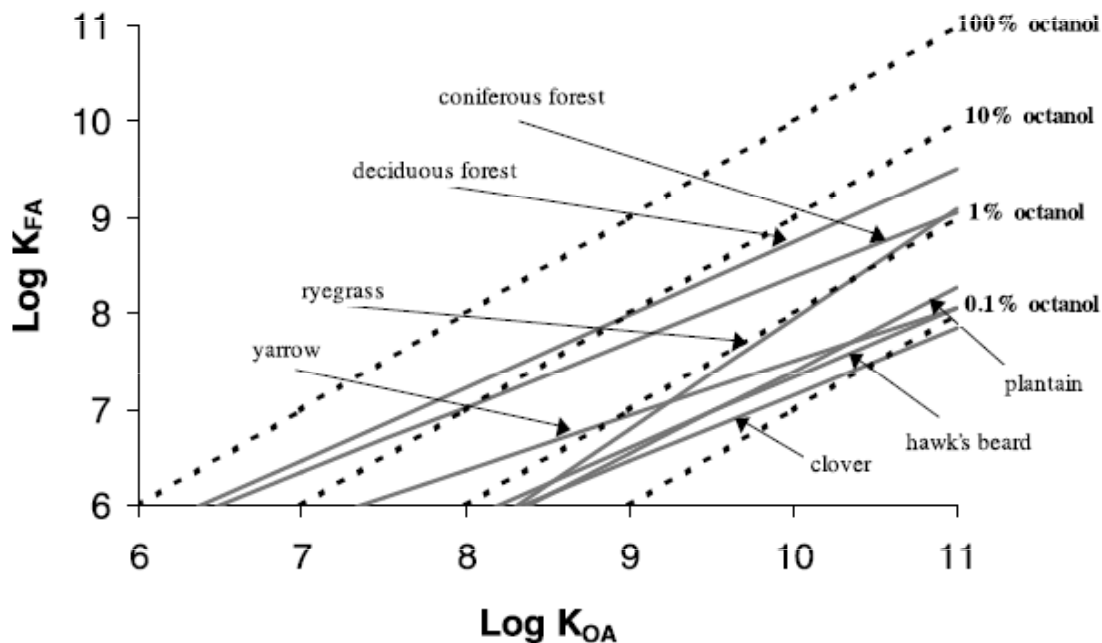
J.L. Barber et al. / Environmental Pollution 128 (2004) 99–138



Rozdělovací koeficient K_{va} (vegetace / vzduch)

- Vegetace = kontaktní povrch vegetace se vzduchem = listy, jehlice
- Proces dělení mezi vzduch a vegetací se skládá z
 - Zachycení polutantu a průnik do epikutikulárního vosku
 - Transport polutantu do hlubších struktur listu
- První fáze dělení je určitou analogií s interakcí vzduch- atm. částic

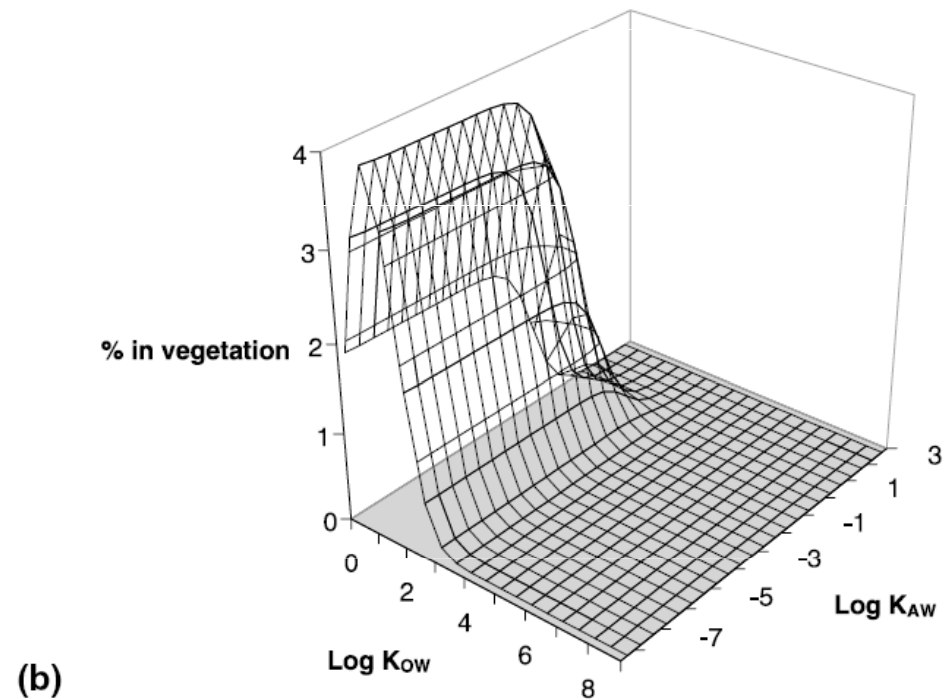
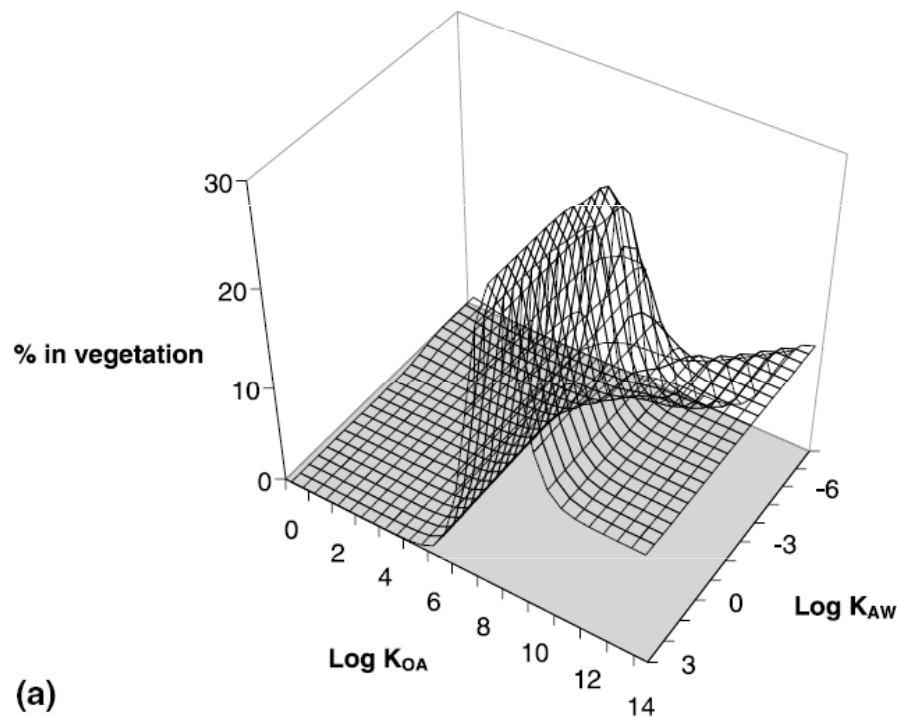
I.T. Cousins, D. Mackay / Chemosphere 44 (2001) 643–654



Rozdělovací koeficient K_{va} (vegetace / vzduch)

- ▣ K_{va} , K_{fa} bývá vyjadřován prostřednictvím K_{oa}
- ▣ Komp, McLachlan 1998:

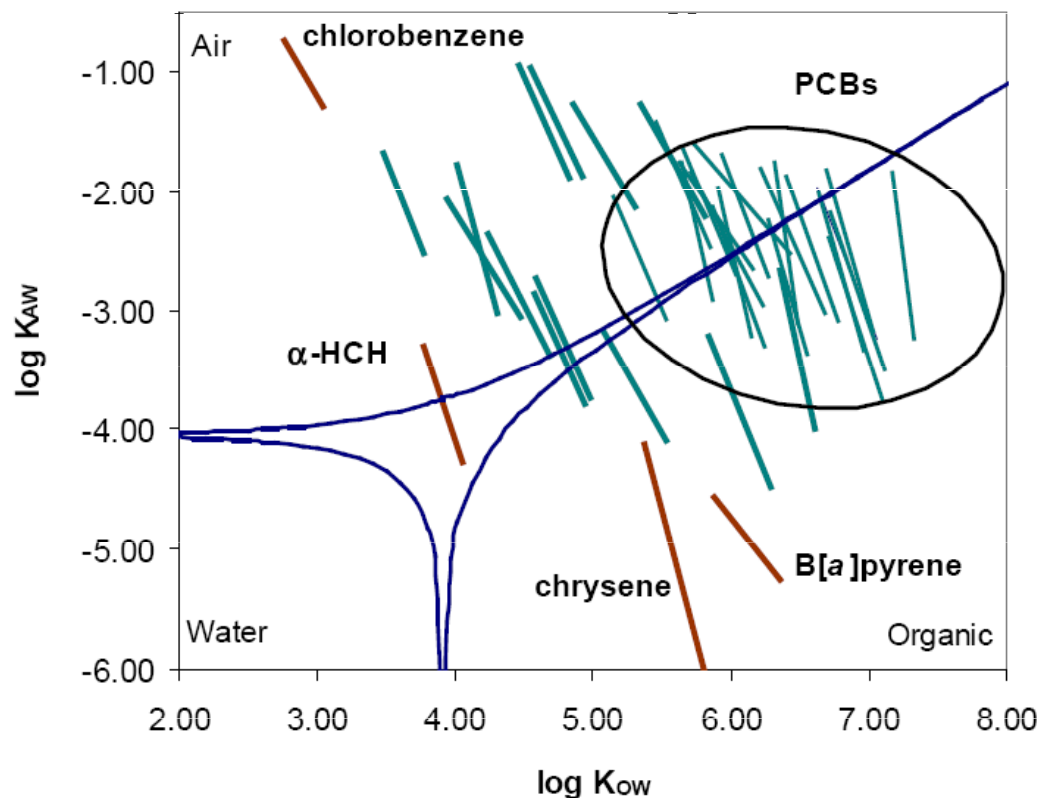
$$K_{va} = A + B \log K_{oa}$$



Rozdělovací koeficient K_{sw} (půda / voda)

- K_{sw} -problematická definice kvůli heterogenitě půdní matrice
- Vzduch, voda, tuhá frakce
- Voda (půdní roztok) obsahuje DOM (rozpuštěná organická hmota)

□



v tuhé matrici

Equilibrium distribution map
5 – 30°C

Rozdělovací koeficient K_{sw} (půda / voda)

- ▣ Karickhoff, 1979

$$K_{oc} = K_{ow}a$$

- ▣ $a = 0.41$, rozdělovací koeficient oktanol-organický uhlík

$$K_{sw} = K_{oc}f_{oc} \quad \text{L kg}^{-1}$$

- ▣ K_{sw} se musí převést na bezrozměrnou variantu pomocí hustoty tuhé matrice půdy
- ▣ Rozdělovací koeficient sediment-voda je definován obdobným způsobem

$$K_{oc} = aK_{ow}b^{-1}$$

Biokoncentrační koeficient BCF (biota / voda)

▣ Biokoncentrační faktor

- Podíl koncentrace v organismu a okolní vodě
- Nejnižší stupně potravního řetězce. plankton...

$$BCF = C_b / C_w$$

▣ Bioakumulační faktor

- Organismy na vyšších úrovních potravního řetězce

$$BAF = C_b / C_w$$

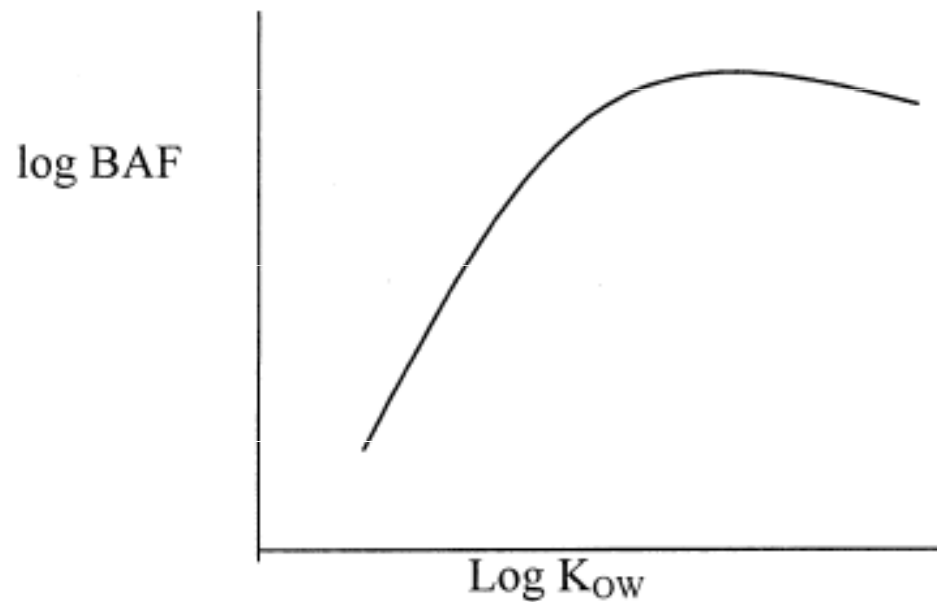
▣ Bioobohacování (biomagnification)

- Podíl koncentrace v organismu ku koncentraci v potravě

$$BMF = C_b / C_d$$

Biokoncentrační koeficient BCF (biota / voda)

- BCF, BAF jsou korelovány s K_{ow}



$$BAF = C_B/C_W = f(K_{OW})$$

$$\log BCF = 0.542 \log K_{OW} + 0.124$$

Rozdělovací koeficienty - shrnutí

- ❑ RK jsou základem distribučních modelů POPs
- ❑ Používají se k popisu dělení polutantu uvnitř kompartmentů mezi jejich složkami
- ❑ V případě ustálených rovnovážných modelů popisují také dělení polutantu mezi kompartmenty
- ❑ Pomocí rozdělovacích koeficientů můžeme orientačně zjistit dělení polutantů v prostředí, mezi více fázemi a kompartmenty
- ❑ Environmentální rovnováha v životním prostředí nastává pouze ojediněle = zjednodušení ve všech distribučních modelech

- ❑ Rovnovážné modely od nerovnovážných odlišuje přítomnost mezifázového transportu (mezi kompartmenty)

Příště

- ▣ **Environmentální transport polutantů**
- ▣ **Fugacitní přístup k modelování osudu POPs**
- ▣ **Matematické řešení boxových modelů**