

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(09)

Transport chemických látek v prostředí

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

(09) Transport chemických látek v prostředí

Transport chemických látek v prostředí.

Difuze. Fickovy zákony.

Disperze, advekce, depozice, vytěkávání, sedimentace, fázové rozdělení, vymývání, vymývání půd, odnos půd.

Biopříjem, eliminace, bioakumulace.

Transport v ovzduší, ve vodách, půdách a biotě.

Dálkový transport chemických látek, příklad POPs.

Osud chemických látek v prostředí

Osud látek v prostředí je založen na třech hlavních faktorech:

- ↪ **Rozdělení** chemické látky mezi složky prostředí
- ↪ **Transportní** vlastnosti jednotlivých složek prostředí
- ↪ **Rychlost transformací** chemické látky na jiné sloučeniny

Transport chemických látek v prostředí

Chemické látky mohou být **transportovány** uvnitř složky prostředí do které byly primárně emitovány, mohou být transportovány přes **rozhraní** do dalších složek prostředí, mohou být chemicky, fotochemicky nebo biologicky **transformovány** během jejich transportu a to může vést ke vzniku sekundárního znečištění.

Mohou se **kumulovat** v abiotických složkách prostředí a v živých složkách prostředí

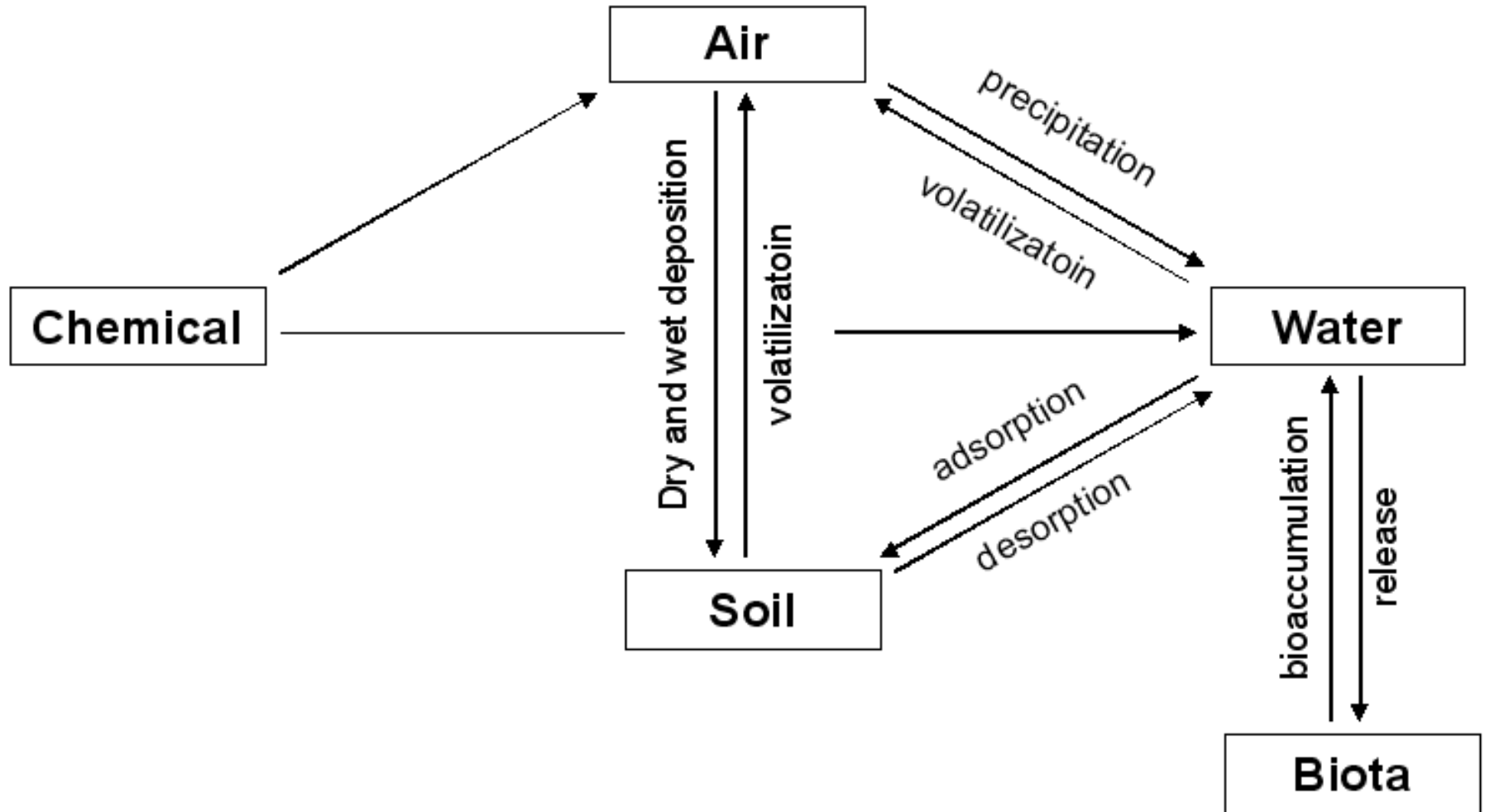
Transport chemických látek v prostředí

Důležitou složkou environmentální chemie je studium **distribučních procesů** založených na studiu **transportu** chemických látek **v** jednotlivých složkách prostředí, **mezi** složkami prostředí a **studium rovnováh** těchto procesů.

Rychlosti těchto procesů jsou řízeny fyzikálně-chemickými vlastnostmi chemických látek v prostředí, zejména tenzí par, rozpustností ve vodě a různými rozdělovacími koeficienty.

Látky mohou **migrovat** ve složce prostředí, což může vést k jejich široké **distribuci**.

Transport a transformační procesy v prostředí



Difuze

Proces mísení dvou nebo více tekutin – neuspořádaný pohyb molekul a jejich vzájemné srážky způsobují vzájemné promísení, až se v celém objemu soustavy vytvoří směs mající všude stejné složení.

1. Fickův zákon – (*Natura non facit saltus* – příroda nedělá skoky)

Přechod koncentrační kapky ΔC přes imaginární zed'.

Difuze

Představme si tenkou vrstvičku plynu či kapaliny omezenou myšlenými rovinami v polohách x a $x + dx$.

Počet molekul A či B připadajících v daném okamžiku t na jednotku objemu vrstvičky je funkcí toliko polohy x , tzn. koncentrace obou druhů molekul lze označit $C_A(x,t)$ a $C_B(x,t)$.

Difuzní tok molekul A rovinou v místě x (označme jej J_A) je dán výsledným počtem molekul A prošlých plošnou jednotkou této roviny za jednotku času ve směru kladných hodnot x .

Difuze

Je přímo úměrný gradientu koncentrace molekul A v místě x, jež označíme $\delta C_A / \delta x$, platí tedy vztah:

$$J_A = - D_{AB} * \delta C_A / \delta x$$

Konstanta úměrnosti D_{AB} se nazývá **difuzní koeficient** a tento vztah je označován jako **1. Fickův zákon difuze**.

Difuze

Má-li celkový počet molekul na jednotku objemu zůstat stejný, musí být celkový tok molekul A i B kteroukoliv myšlenou rovinou roven nule:

$$J_A + J_B = 0$$

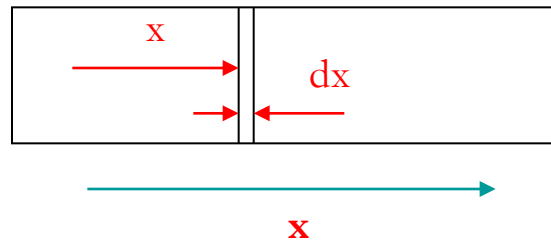
Pro J_B platí:

$$J_B = -D_{BA} * \delta C_B / \delta x$$
$$D_{AB} = D_{BA}$$

To znamená, že u dvousložkové soustavy se uplatňuje pouze jeden difuzní koeficient D , který se často označuje jako koeficient vzájemné difuze látek A a B.

Difuze

Jednorozměrný případ difuze - představme si vrstvičku omezenou rovinami v místech x a dx :



Vyberme si z této vrstvičky objemový element o průřezu S a vyjádřeme výraz pro rychlost vzrůstu koncentrace molekul A v tomto elementu.

Tato rychlost vzrůstu koncentrace $\delta C_A / \delta t$ je dána rozdílem, o který počet molekul A , jež za jednotku času přidifundovaly do tohoto objemového elementu, převyšuje počet těch, jež za tutéž dobu oddifundovaly, neboť je rovna tomuto rozdílu dělenému objemem elementu $S * dx$:

$$\delta C_A / \delta t = S [J_A(x) - J_A(x + dx)] / (S * dx)$$

Difuze

Protože však platí:

$$J_A(x + dx) = J_A(x) + (\delta J_A / \delta x) dx$$

dostaneme dosazením do předchozí rovnice a za využití rovnice

1. Fickova zákona:

$$\delta C_A / \delta t = - (\delta J_A / \delta x) = \delta / \delta x (D * \delta C_A / \delta x)$$

Pro případ, že koeficient D je nezávislý na \underline{x} , lze tuto rovnici přepsat ve tvaru:

$$\delta C_A / \delta t = D * (\delta^2 C_A / \delta x^2)$$

Tato rovnice je známa jako **2. Fickův zákon difuze.**

Difuze

Molekulární difuzivita – reflektuje nahodilý pohyb molekul Brownovým pohybem (v ovzduší a vodách) – důležitá v mikroměřítku – při transportu látek přes rozhraní – vstup do živých buněk, na povrch částic, přes rozhraní vzduch-voda.

Difuzivita molekul v ovzduší:

$$D_A = 10^{-3} * \{T^{1,75} [(1/m_{air}) + (1/m)]^{1/2} / P * [V_{air}^{1/3} + V^{1/3}]^2\} \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

kde:

T – absolutní teplota [K]

m_{air} – průměrná molekulová hmotnost vzduchu [28,97 g.mol⁻¹]

m – molekulová hmotnost látky [g.mol⁻¹]

P – tlak plynné fáze [atm]

V_{air} – průměrný molární objem plynů v ovzduší [~ 20,1 cm³.mol⁻¹]

V – molární objem dané látky [cm³.mol⁻¹]

Difuze

Difuzivita molekul ve vodě:

$$D W = 13,26 * 10^{-5} / m^{1,14} * (V)^{0,589} \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Kde:

m = viskozita roztoku [cPoise = $10^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] při dané teplotě

Difuze

Turbulentní difuze – makroskopické měřítko – řeky, jezera, terestrický povrch – molekulární difuze je extrémně pomalá.

$$\text{Měřitelná difuzní vzdálenost} = s_x = (2D*t)^{1/2}$$

Charakteristický transportní čas:

$$t_d = L^2 / 2D$$

Rovnice platí pro transport na větší vzdálenosti - advekcí, kdy transport molekulární difuzí je zanedbatelný.

Difuze

Transport advekcí je popsán vektorem F_{ad} pomocí rovnice analogické 1. Fickovu zákonu:

$$F_{ad} = C \cdot v \quad [M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$$

Pro případ konstantní rychlosti proudu v , transportní čas způsobený advekcí je dán:

$$t_{ad} = L / v$$

Výpočet vzdálenosti L_{krit} kdy molekulární difuze a advekce hrají stejnou roli v transportu látek:

$$L^2 / 2D = L / v \quad \Leftrightarrow \quad L_{krit} = 2D / v$$

Čas difuze

Čas advekce

Difuze

Na vzdálenost větší než L_{krit} je transport advekcí rychlejší a důležitější než transport molekulární difuzí.

V otevřených vodách (jezera, řeky, oceány) jsou typické rychlosti advekce mezi 1 a 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pro molekuly s $D_{\text{w}} = 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, je kritická vzdálenost v řádech 10^{-7} a 10^{-5} cm, ale již při velmi malé rychlosti advekce $10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, je kritická vzdálenost $L_{\text{krit}} = 2\cdot 10^{-3}$ cm.

V ovzduší s typickými hodnotami $D_{\text{A}} = 0,1 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a $v = 10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ je kritická vzdálenost kolem 0,02 cm.

Výměnné procesy

- ↪ mokrá depozice (plynů + částic)
- ↪ plynná depozice na povrchové vrstvy (půda, mořská voda, vegetace)
- ↪ re-emise z environmentálních matric
- ↪ suchá depozice částic

Suchá a mokrá atmosférická depozice

Chemické látky jsou transportovány z atmosféry na povrch vody a půdy **atmosférickou depozicí**.

Atmosférická depozice:

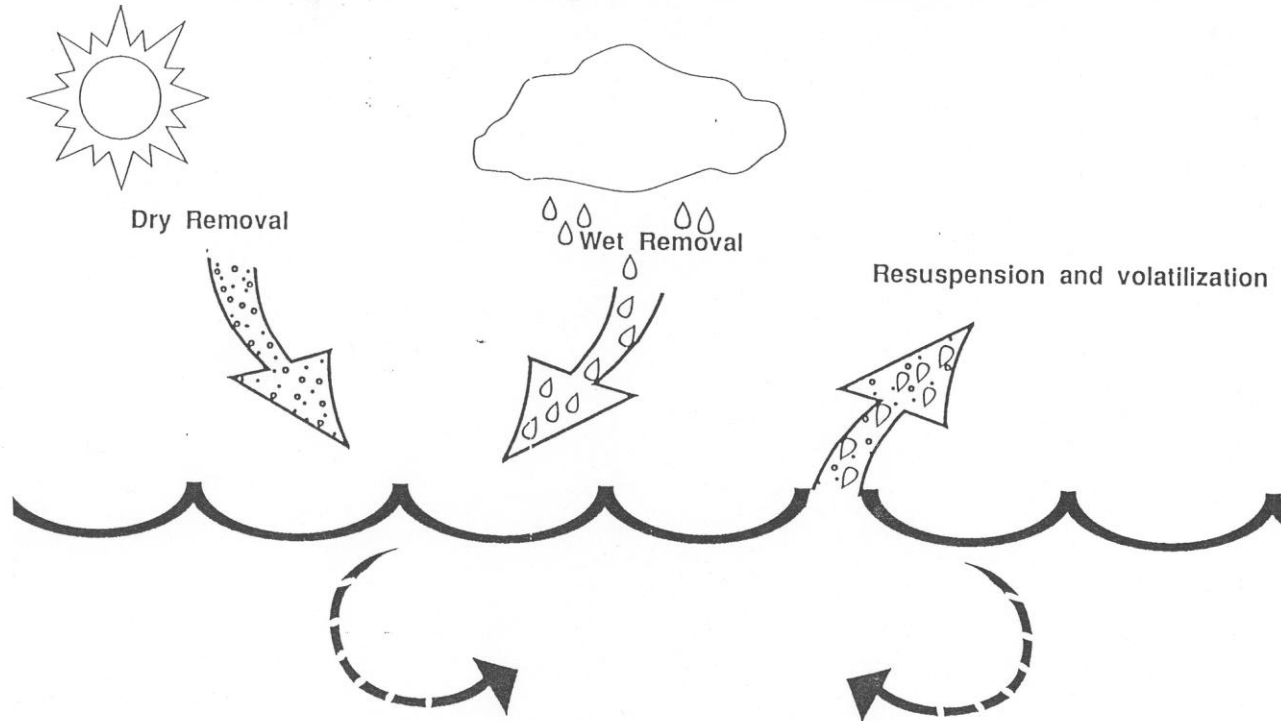
- ↪ mokrá,
- ↪ suchá.

Mokrá atmosférická depozice – suma vymývání deštěm (vnitrooblačné vymývání) a vymývacího, podoblačného procesu.

Suchá atmosférická depozice – suma depozice aerosolu a absorpce plynů.

Suchá a mokrá atmosférická depozice

Atmospheric Deposition Fundamentals

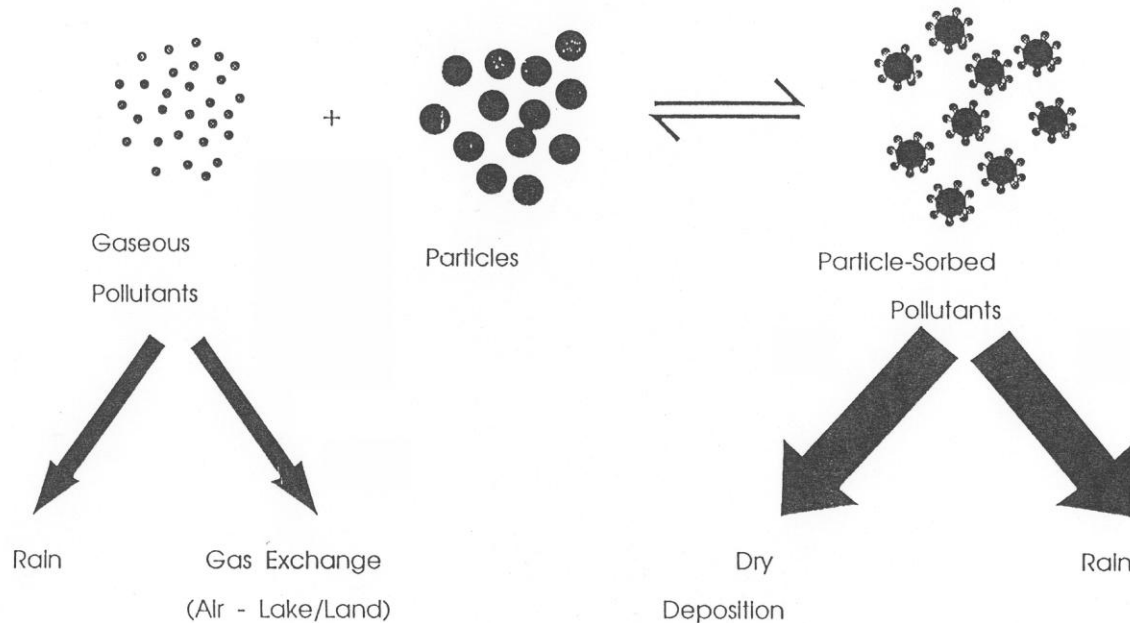


Atmospheric loading = net flux \neq "deposition"

Net flux = dry removal + wet removal - resuspension - volatilization

Suchá a mokrá atmosférická depozice

Atmospheric Deposition Fundamentals



Understanding phase distribution of semivolatile pollutants is critical to calculating net flux

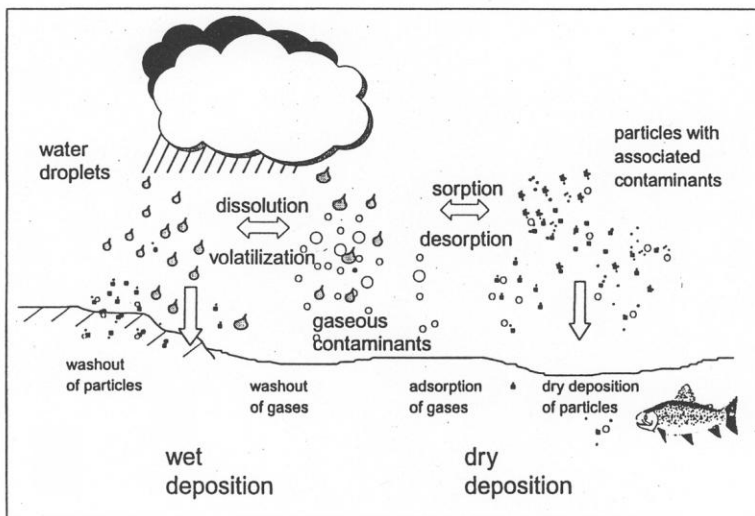
Suchá a mokrá atmosférická depozice

Vnitrooblačné vymývání, podoblačné vymývání a depozice aerosolu jsou jednosměrným advekčním transportním procesem – chemické látky jsou odstraňovány z atmosféry do vod a půd – tento mechanismus se realizuje pokud látka má vyšší fugacitu ve vodě nebo půdě.

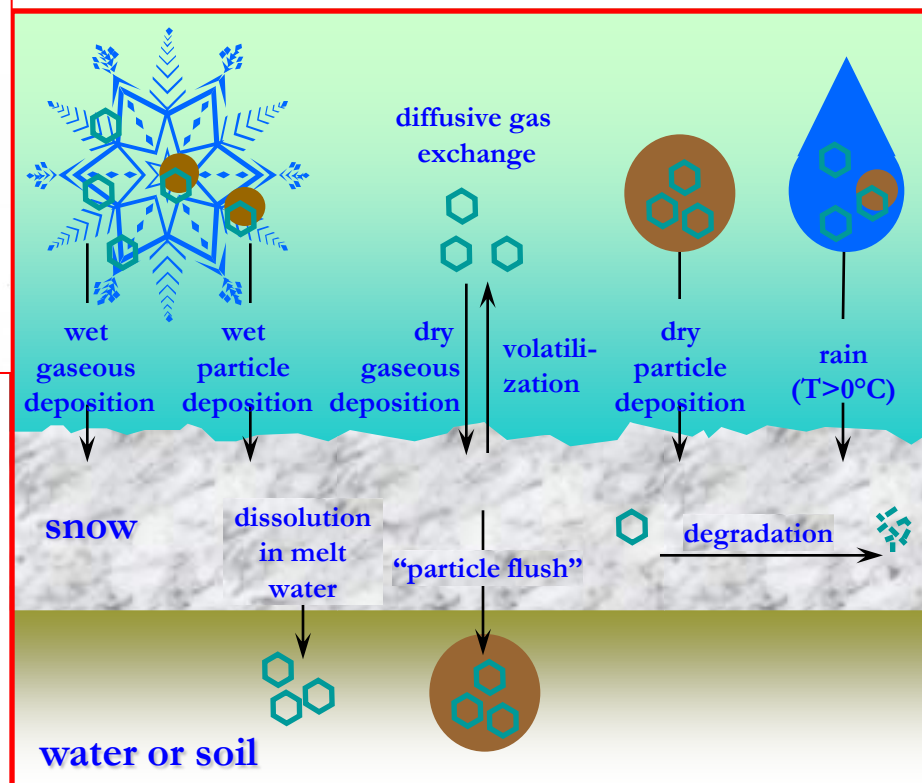
Absorpce plynů má difusní mechanismus. Dochází pouze k absorpci látky z plynné fáze vodou či půdou, pokud je fugacita ve vzduchu vyšší než fugacita ve vodě či půdě.

Pokud je fugacita ve vodě či půdě vyšší, výsledek je opačný, dochází k vytěkání.

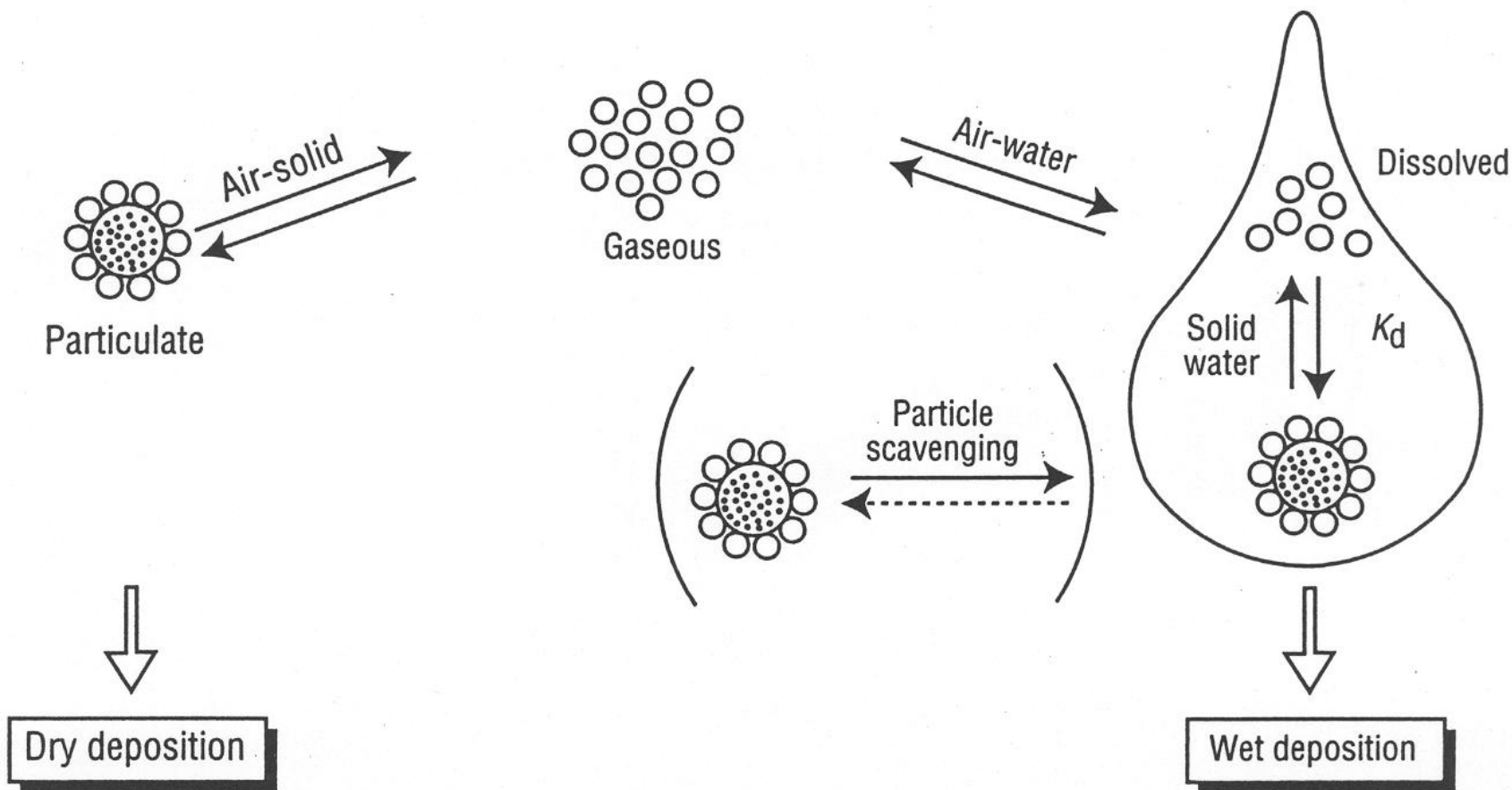
Suchá a mokrá atmosférická depozice



Atmospheric depositional processes that remove atmospheric species from the lower troposphere to surface waters and terrestrial systems

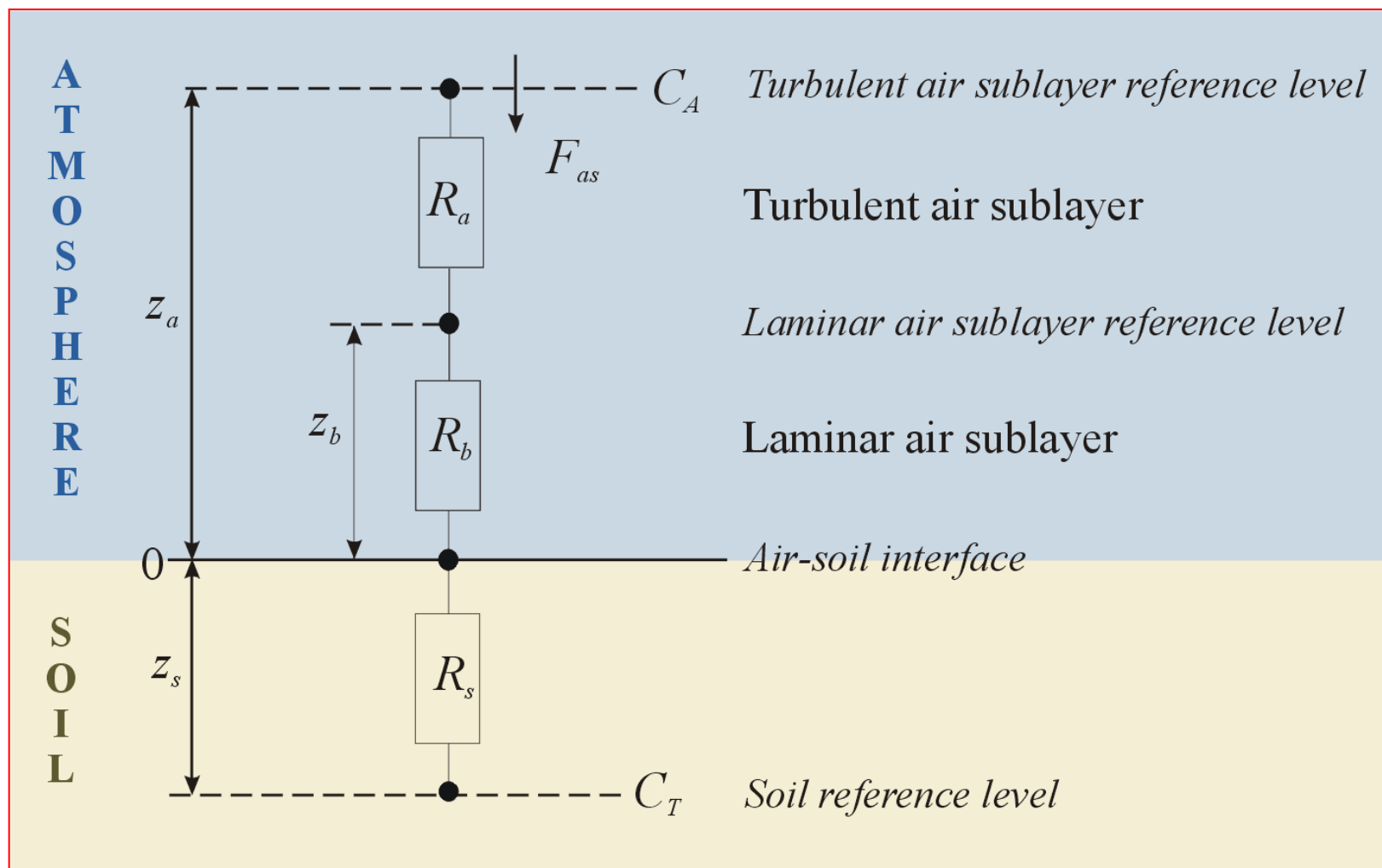


Suchá a mokrá atmosférická depozice



Mechanisms of atmospheric deposition. From Schwarzenbach [13]. With permission.

Výměna plynů s půdou



Suchá atmosférická depozice

Transport chemických látek z ovzduší do vod a půd **suchou depozicí** může být popsána analogicky průchodu elektrického proudu přes sérii odporů.

Rychlost depozice v_d je nepřímo úměrná třem „odporům“ reprezentujícím tři různé kroky procesu:

$$v_d = 1 / (r_a + r_b + r_c)$$

Kde:

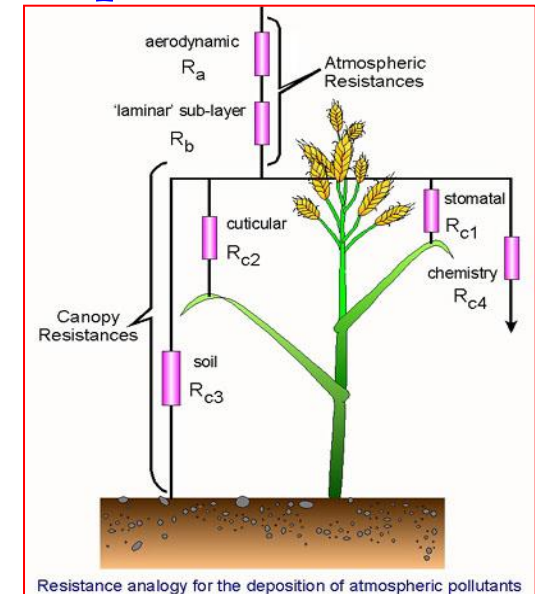
r_a = atmosférický odpor

r_b = odpor laminární vrstvy

r_c = odpor povrchového pokryvu

r_a, r_b – závisí na stabilitě atmosféry

r_c - závisí na chemickém složení a fyzikální struktuře přijímací povrchu a deponovaného materiálu.



Suchá atmosférická depozice

Pro vysoce rozpustné nebo chemicky reaktivní plyny (HNO_3) je povrchový odpor malý, zvláště když je povrch mokrá.

Pro mastné materiály jako jsou mnohé organické sloučeniny, odpor povrchu může velký, což vede k nízké depoziční rychlosti.

Pokud je polutant vázán na částici jako nosič, odstraňovací rychlost může být popsána jako funkce fyzikálních parametrů částice, ze kterých je nejdůležitější velikost.

Malé částice mají tendenci chovat se jako plyny, větší částice ($> 2 \mu\text{m}$) jsou účinně odstraňovány z atmosféry depozicí působením gravitace.

Suchá atmosférická depozice

Setrvačný dopad je důležitý pro částice ve velikostním rozmezí 0,1 až 10 μm . Tento efekt silně závisí na rychlosti vzduchu a intenzitě turbulence, které se mění s vlastnostmi povrchu.

Doba života atmosférických částic je funkcí jejich velikosti, proto je důležité znát velikost částic dopadajících na povrch.

Odstraňování látek z ovzduší suchou depozicí je úměrné koncentraci látky v aerosolových částicích a depoziční rychlosti těchto částic.

Suchá atmosférická depozice

Rychlost depozice do vod a půdy mohou být vyjádřeny:

$$\text{DRYDEP}_{\text{aerosol}} = v_{\text{d}_{\text{aerosol}}} * \text{AREA}_{\text{W or S}} * C_{\text{A}} * \text{FR}_{\text{aerosol}}$$

Kde:

$\text{DRYDEP}_{\text{aerosol}}$ = rychlost odstraňování látky z atmosféry suchou depozicí aerosolových částic [mol.s^{-1}]

$v_{\text{d}_{\text{aerosol}}}$ = rychlost depozice částic aerosolu [m.s^{-1}]

$\text{AREA}_{\text{W or S}}$ = plocha rozhraní vzduch-voda nebo vzduch-půda [m^2]

C_{A} = úhrnná koncentrace v ovzduší [mol.m^{-3}]

$\text{FR}_{\text{aerosol}}$ = frakce látky asociovaná s aerosolem

Stejná rovnice popisuje suchou depozici absorpcí plynu (viz proces vytěkávání).

Suchá atmosférická depozice

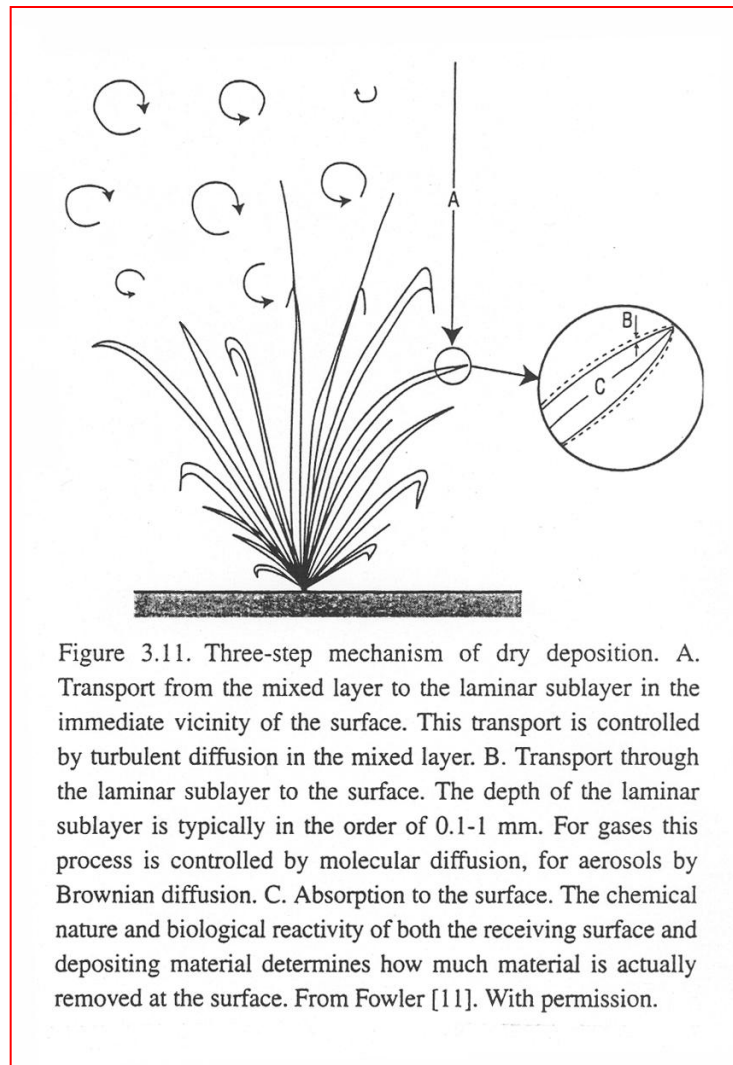


Figure 3.11. Three-step mechanism of dry deposition. A. Transport from the mixed layer to the laminar sublayer in the immediate vicinity of the surface. This transport is controlled by turbulent diffusion in the mixed layer. B. Transport through the laminar sublayer to the surface. The depth of the laminar sublayer is typically in the order of 0.1-1 mm. For gases this process is controlled by molecular diffusion, for aerosols by Brownian diffusion. C. Absorption to the surface. The chemical nature and biological reactivity of both the receiving surface and depositing material determines how much material is actually removed at the surface. From Fowler [11]. With permission.

Mokrá atmosférická depozice

Mokrá atmosférická depozice zahrnuje následující procesy:

- ↪ **vymývání nebo pod-oblačné vynášení** – proces, který probíhá pod oblaky, během kterého plyny a částice jsou absorbovány padajícími kapkami,
- ↪ **dešťové vymývání nebo vnitro-oblačné vymývání**, proces, který probíhá v oblacích, plyny nebo částice jsou vynášeny kapkami oblaků a chemické látky jsou vynášeny během dalšího deště.

Mokr atmosferick depozice

innost procesu mokr depozice závisí na meteorologických faktorech jako je trvání, intenzita a typ srážek (sníh, dšt', kroupy), ale také na velikosti hustotě kapek. Důležitým parametrem je také rozpustnost v dešti nebo sněhu.

Podoblan proces je innm odstraovacm procesem pro rozpustn plyn (nzk Henryho konstanta) a pro aerosoly o velikosti $> 1 \mu\text{m}$.

Pro méně rozpustn plyn (výšší hodnoty Henryho konstanty) padající kapky budou absorbovat pouze mal množství látek pod oblaky.

Pro plynů organick látky vnitro-oblan bude nejdležitšm atmosferickm vymvacm procesem.

Pod-oblan vymývání je důležité v pripad, kdy koncentrace pod oblaky jsou výšší než koncentrace uvnitř oblaků, například v blízkosti emisnch zdrojů.

V oblacích je vysoce innm procesem přijem aerosolů kapkami oblaků.

Mokr atmosferick depozice

Vymyvci rychlost mokr depozice může být popsána rovnicí prvního řádu definována vynášecím koeficientem Λ , jež se skládá z části charakterizující plynn a aerosolov vynášení:

$$\text{WETDEP} = \Lambda * \text{AREA} * z_A * C_A = (\Lambda_G + \Lambda_{\text{aerosol}}) * \text{AREA} * z_A * C_A$$

Kde:

WETDEP = rychlost odstraňování látky z atmosféry mokrou depozicí [mol.s⁻¹]

Λ = celkov vynášecí koeficient [s⁻¹]

Λ_G = plynn vynášecí koeficient [s⁻¹]

Λ_{aerosol} = aerosolov vynášecí koeficient [s⁻¹]

z_A = výška smšn vrstvy vzduchu [m]

C_A = koncentrace v ovzduší [mol.m⁻³]

Ve většině ppad hodnocen používáme předpoklad rovnováhy mezi kapalnou (dešřovou) a plynnou fází.

Mokr atmosferick depozice

Plynn vynsec koeficient Λ_G může být odhadnut z bezrozmrn distribuční konstanty K_{AW} , intenzity deště a výšky vrstvy vzduchu:

$$\Lambda_G = \text{RAIN} * FR_G / z_A * K_{AW} = \text{RAIN} * (1 - FR_{\text{aerosol}}) / z_A * K_{AW}$$

Kde:

RAIN = intenzita deště [m.s⁻¹]

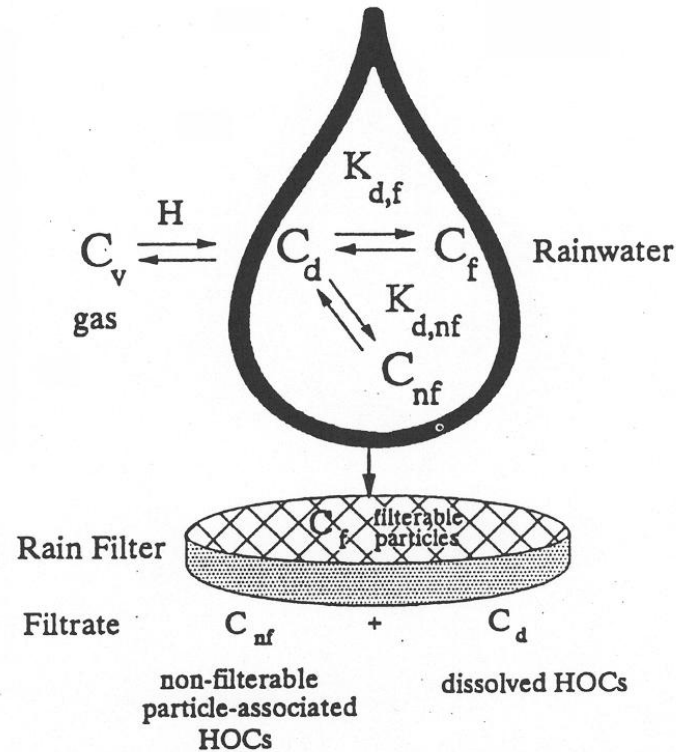
Mokr atmosfrick depozice

Pro stanoven aerosolového vynášecí koeficientu Λ_{aerosol} můžeme předpokládat, že břehem spadu deše atmosférou, kad kapka proletí objemem vzduchu 200 000-krt větším než je její vlastn objem:

$$\Lambda_{\text{aerosol}} = \text{RAIN} * 2 * 10^5 * \text{FR}_{\text{aerosol}} / z_A$$

Tendence ke vzniku aerosolu je rzn pro rzn látky a rzn látky jsou asociovány s různými velikostními frakcemi aerosolu – rychlost depozice aerosolu v_{daerosol} a aerosolov vymvac koeficient Λ_{aerosol} jsou siln ltkov zvisl.

Mokr  atmosf rick  depozice



Expected distribution of organic contaminants between the atmosphere and a falling rain droplet. Atmospheric gases and particles are captured efficiently although the filtering mechanisms used to separate these two phases can cause separation problems. It is likely many particle-associated contaminants in rainwater are present on particles that pass through a standard glass fiber filter (C_{nf}). $K_{d,f}$ and $K_{d,nf}$ are operationally defined partition coefficients of atmospheric dissolved gases and contaminant-laden particles, filterable and non-filterable respectively (see [118]).

Vymývání z atmosféry

$$W_t = C_1 / C_a$$

C_1 – koncentrace v kapalně fázi

C_a – koncentrace ve vzduchu

$$W_t = W_p * f + W_a * (1 - f)$$

W_t – celkový vymývací koeficient

W_p – vymývací koeficient částic

W_a – vymývací koeficient plynné fáze

f – frakce vázaná na částicích

$$W_a = 1 / K_{aw}$$

Rozšíření popisu o sorpci na fázovém rozhraní a vliv sněhu

$$K_{rain/air} = K_{wa} + 3K_{ia} / r$$

- Druhý člen je příspěvek sorpce sloučeniny na povrch dešťových kapek
- K_{ia} – rozdělovací koeficient fázové rozhraní/vzduch, r – poloměr kapek

$$K_{snow/air} = A_i \rho_w K_{sa}$$

r_w je hustota vody

A_i je specifický povrch sněhu

K_{sa} je sorpční koeficient na povrch sněhu

Vymývání z atmosféry

V případě sněhu lze tedy původní vymývací koeficient W_t rozložit na jednotlivé příspěvky:

$$W_t = C_s / C_a$$

$$W_t = \frac{C_{sw} + C_{si} + C_{sp}}{C_{ag} + C_{ap}}$$

C_{sw} je koncentrace rozpuštěná ve kvazikapalné vrstvě na fázovém rozhraní

C_{si} je koncentrace sorbovaná na rozhraní sněž-vzduch

C_{sp} je koncentrace na částicích zachycená padajícím sněhem

$$W_t = \frac{C_{ag} (v_{sw} K_{wa} + AK_{ia}) + W_p C_{ap}}{C_{ag} + C_{ap}}$$

v_{sw} je frakce vody ve sněhu a A je povrch sněhu

Vymývání z atmosféry

Dynamika procesu:

$$C = C_0 e^{-\frac{WtU_r t}{Y}}$$

Y je výška sloupce vzduchu

záchyt částic v průběhu podoblačného vymývání není 100%
efektivní rychlost ustalování rovnováhy!

Povrchová sorpce je rychlejší, než difuze do vnitřních částí
sněhu.

Koncentrační změny ve vzduchu, tedy i ve srážkové vodě mohou
být velmi rychlé

vodivostní
čidlo



začátek
srážek



vzorkování vzduchu
před
předpokládanou
srážkou (24)

vzorkování srážek



zastavení
vzorkování
vzduchu



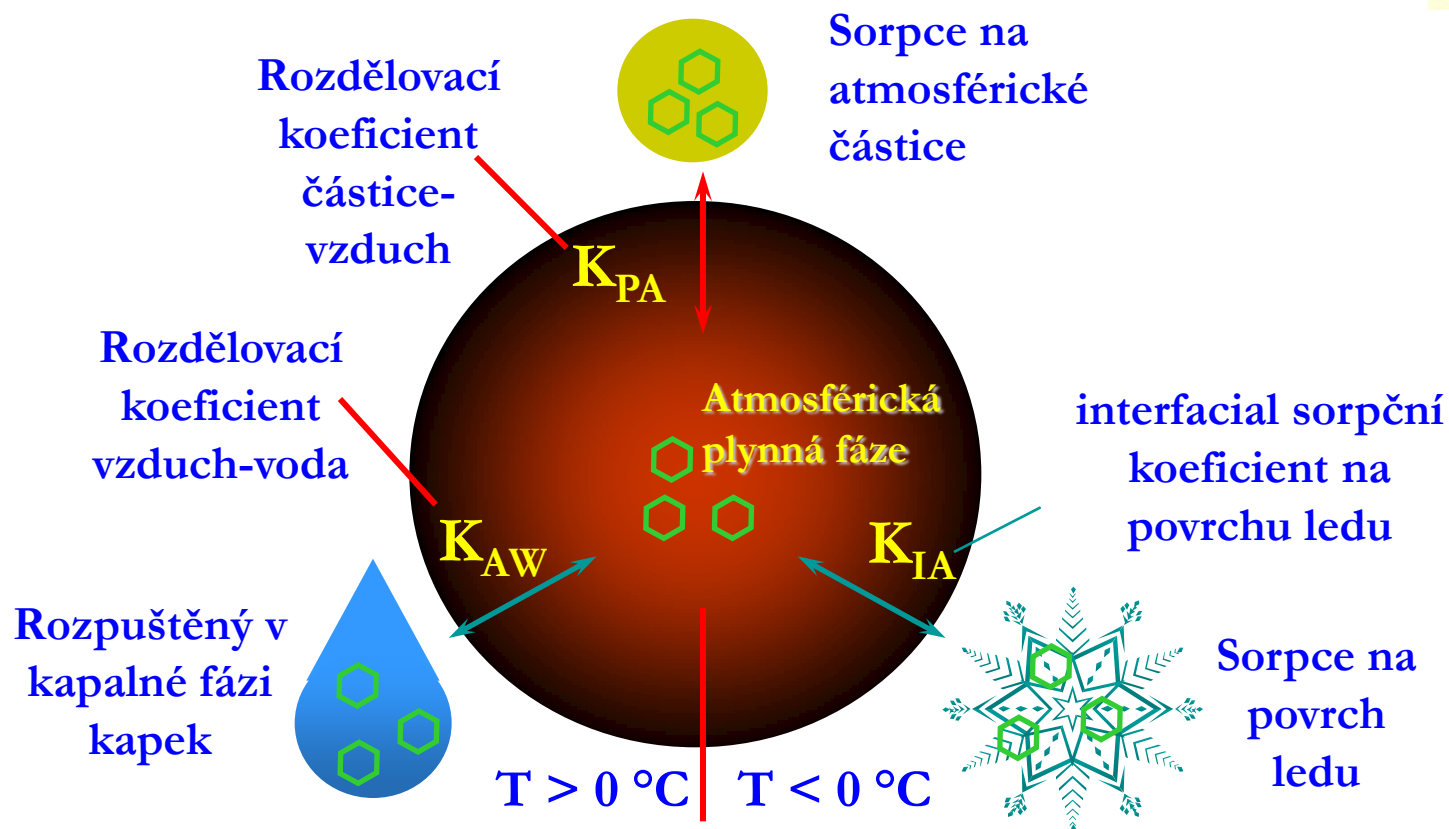
Research Centre for Toxic Compound

<http://recetox.muni.cz>

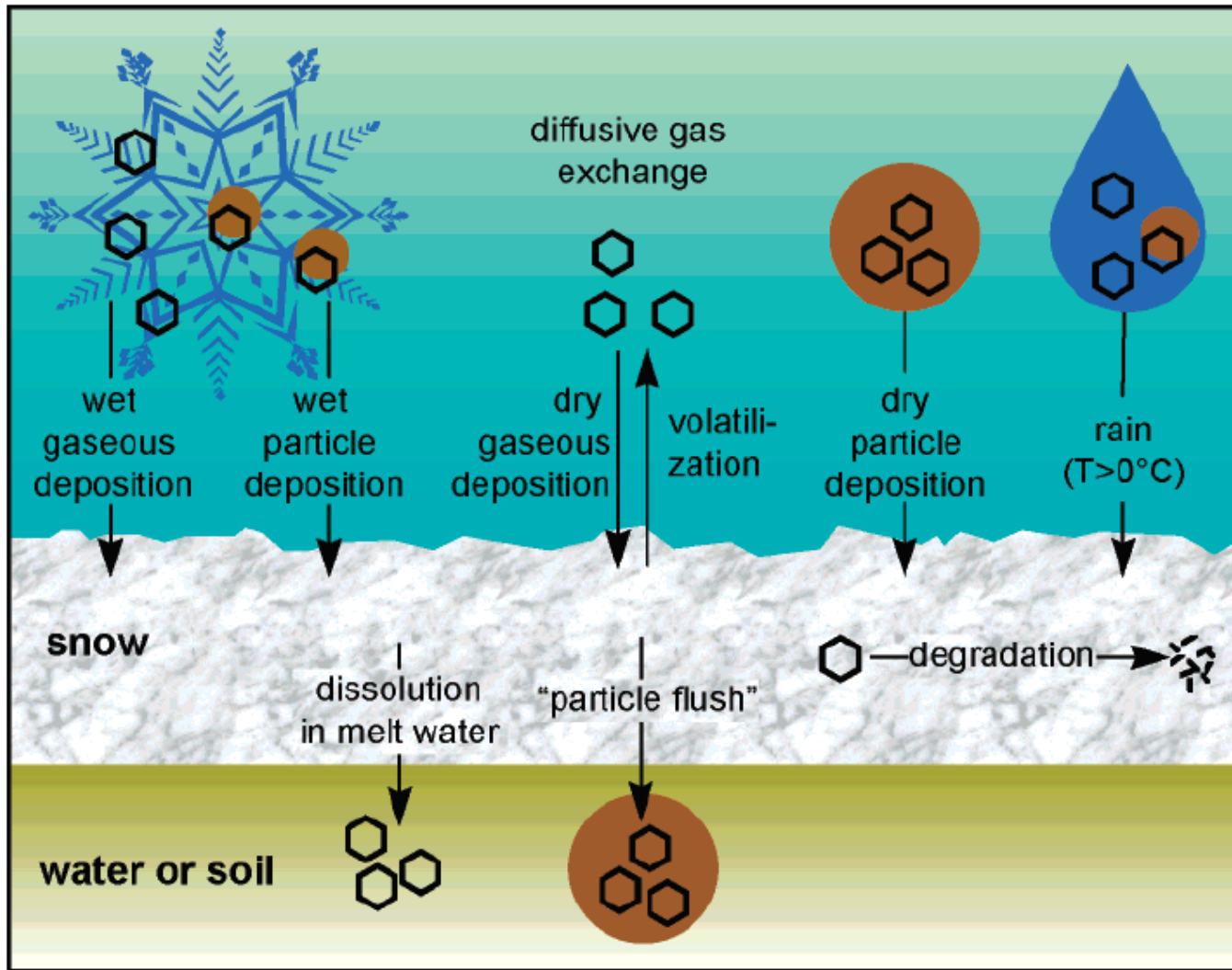


Účinnost vynášení organických látek z atmosféry

Předpokládané rovnovážné rozdělení v atmosféře



Delivery and loss of organic contaminants in a seasonal snow cover



Vznik ledu – homogenní a heterogenní mrznutí

Homogenní mrznutí:

- ↪ Mrznutí super podchlazených oblačných kapek
- ↪ V atmosféře při teplotách pod $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Heterogenní mrznutí:

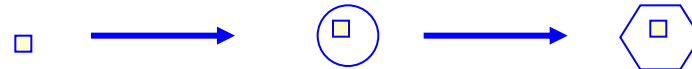
- ↪ Vyvolané částicemi ledových jader
- ↪ Ptavděpodobně při teplotách pod $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Vznik ledu – homogenní a heterogenní mrznutí

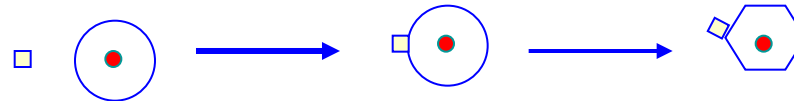
Depoziční mrznutí



Kondenzační mrznutí



Kontaktní mrznutí



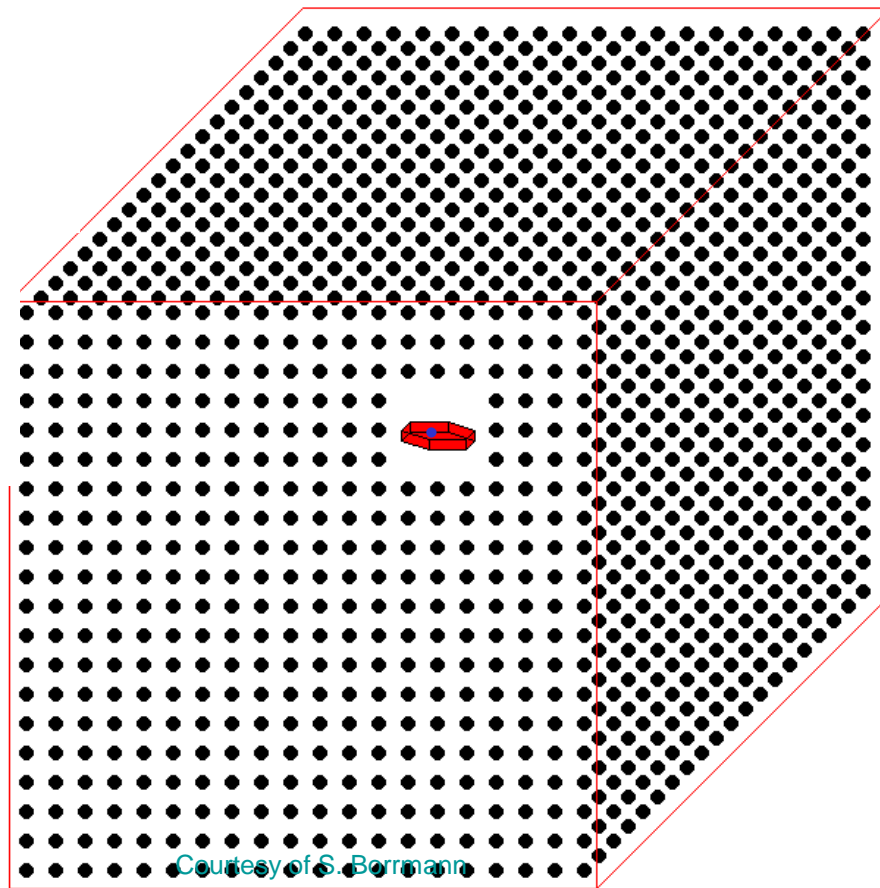
- Ledové jádro (IN)
- Oblačné kondenzační jádro (CCN)
- Kapka vody
- ⬡ Krystal ledu

Přítomnost ledových jader v troposféře

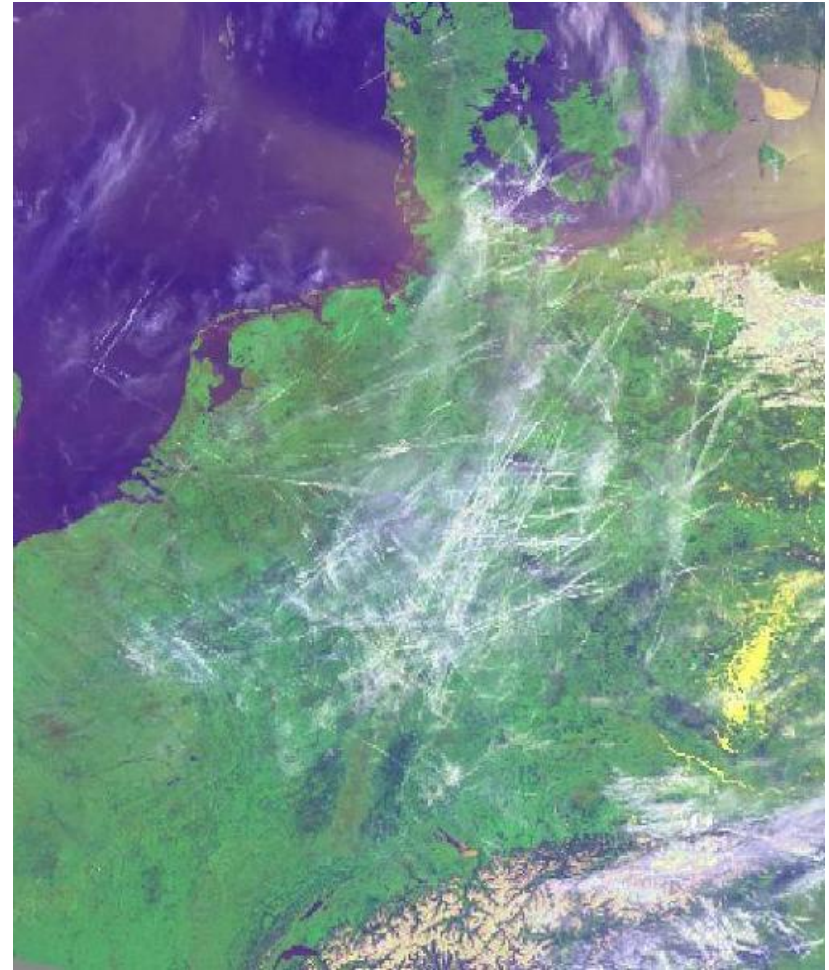
Ve vrchní troposféře:

Jedna částice aerosolu z 10 000
má takové vlastnosti, že
působí jako ledové jádro.

Jaké jsou to vlastnosti ???

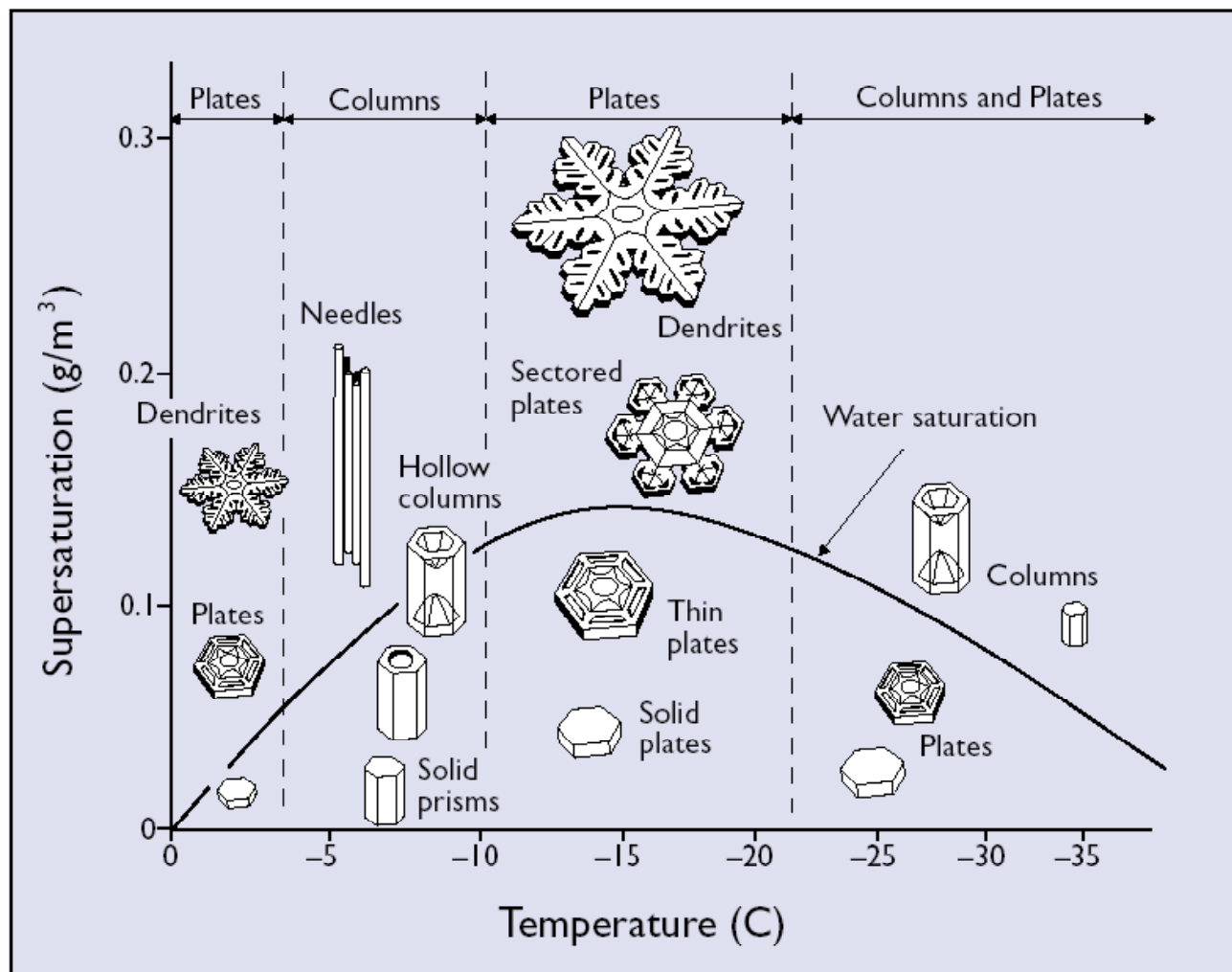


Antropogenní led v atmosféře



NOAA-12 AVHRR Satellite, 4. May 1995, 09:58

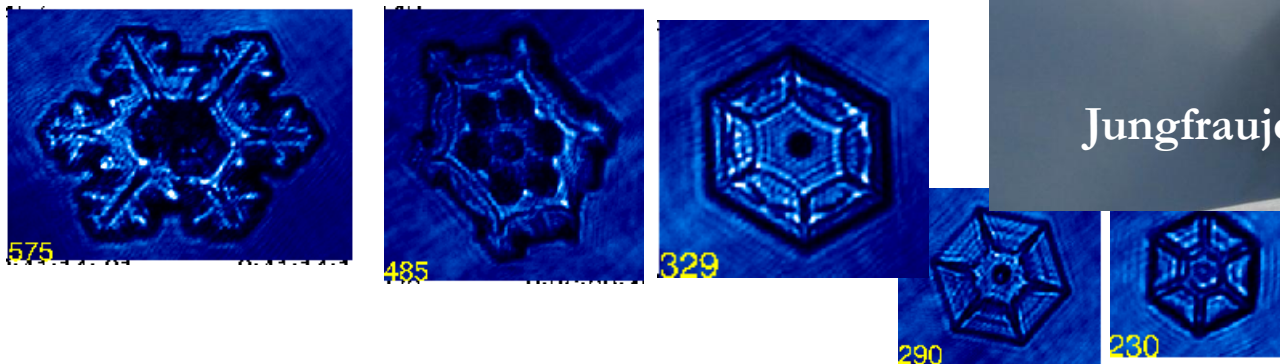
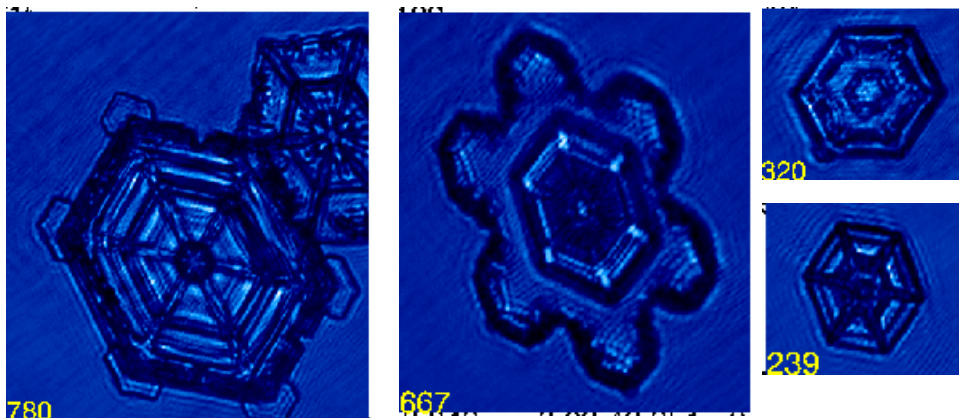
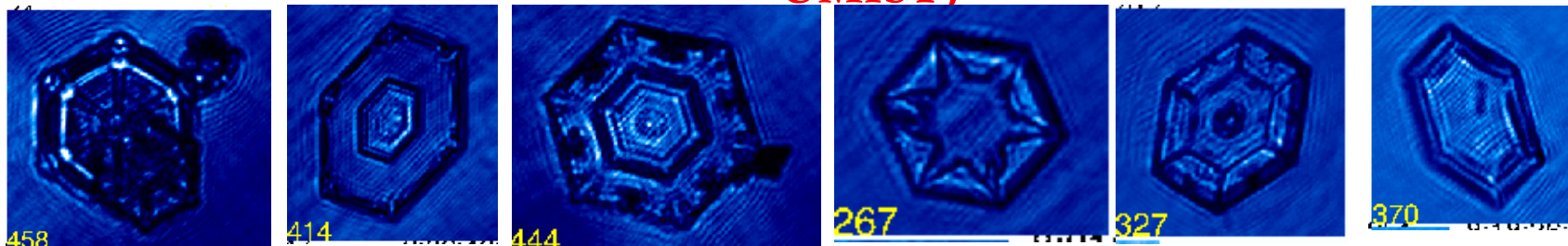
Tvar a velikost ledových krystalů



Environmental Temperature (°C)	Crystal Habit
0 to -4	thin plates
-4 to -6	needles
-6 to -10	columns
-10 to -12	plates
-12 to -16	dendrites, plates
-16 to -22	plates
-22 to -40	hollow needles

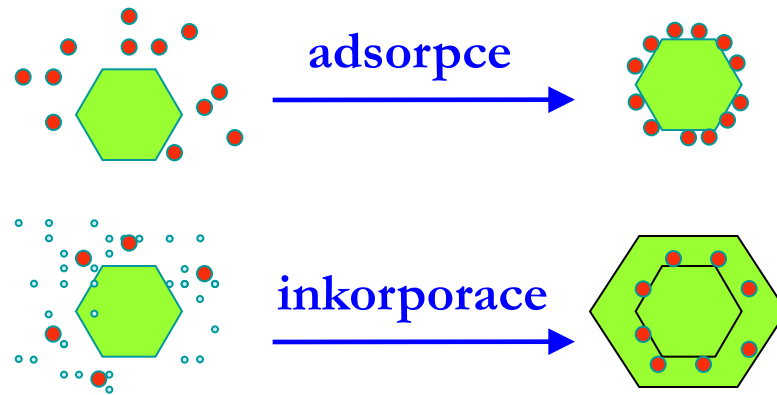
adapted from a diagram by Y. Furukawa (1997), Chemie in unserer Zeit

Ledové krystaly v oblacích (Courtesy of Keith Bower et al., UMIST)



Důležité vynášecí procesy

1. Vynášení plynů



- Organické plyny
- ⬡ Ledové krystaly
- ⋯ Vodní pára
- Kapky
- Ledová jádra
- Aerosol

2. Riming



3. Vynášení částic

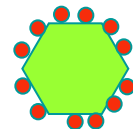


Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

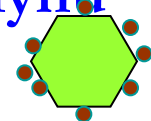
<http://recetox.muni.cz>

Důvody pro vyšší koncentrace OC ve sněhu

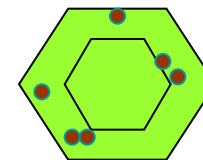
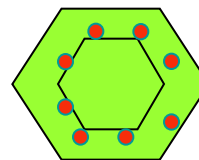
↪ Povrchy sněhových vloček a ledových krystalů jsou větší než povrch dešťových kapek



↪ Rozdělení je závislé na teplotě → povrchová adsorpce plynů a částic je vyšší pro sníh než pro kapky deště



↪ Inkorporace plynů a částic může přispívat k příjmu uhlovodíků a dalších OCs během růstu krystalů, což není možné v případě dešťových kapek



↪ OCs mohou být adsorbovány na ledová jádra



Důvody pro vyšší koncentrace v zimních deštích

Henryho konstanta H^{cp}

$$\frac{c_A(aq)}{c_A(g)} = H^{cc}$$

$c_A(aq)$: koncentrace látky A v kapalně fázi (ng l^{-1})

$c_A(g)$: koncentrace látky A v plynné fázi ($\mu\text{g m}^{-3}$)

H^{cc} - bezrozměrná Henryho konstanta

když $p_A(g) \cdot V = n \cdot R \cdot T \longrightarrow c_A(g) = \frac{n}{V} = \frac{p_A(g)}{R \cdot T}$

$$\frac{c_A(aq) \cdot R \cdot T}{p_A(g)} = H^{cc}$$

$p_A(g)$: Tenze par látky A [Pa]

V: Objem plynné fáze [m^3]

T: Teplota okolního vzduchu [K]

R: Plynová konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Zákon Henry-Dalton

$$c_A(aq) = \frac{H^{cc}}{R \cdot T} \cdot p_A(g)$$

$$\frac{H^{cc}}{R \cdot T} = H^{cp} = \frac{c_A(aq)}{p_A(g)}$$

H^{cp} teplotě závislá
Henryho konstanta
($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

Výpočet vynášecího faktoru W_g

$$W_g = \frac{C_{rain,dissolved}}{C_{air,gas}} = \frac{c_A(aq)}{c_A(g)}$$

$$p_A(g) \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \longrightarrow \quad c_A(g) = \frac{n}{V} = \frac{p_A(g)}{R \cdot T}$$

$$\frac{R \cdot T \cdot c_A(aq)}{p_A(g)} = W_g$$

$$\longrightarrow \quad c_A(aq) = \frac{W_g}{R \cdot T} \cdot p_A(g)$$

$$H^{cp} = \frac{c_A(aq)}{p_A(g)}$$

$$\longrightarrow \quad W_g = R \cdot T \cdot H^{cp}$$

Database for H^{cp} :

<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

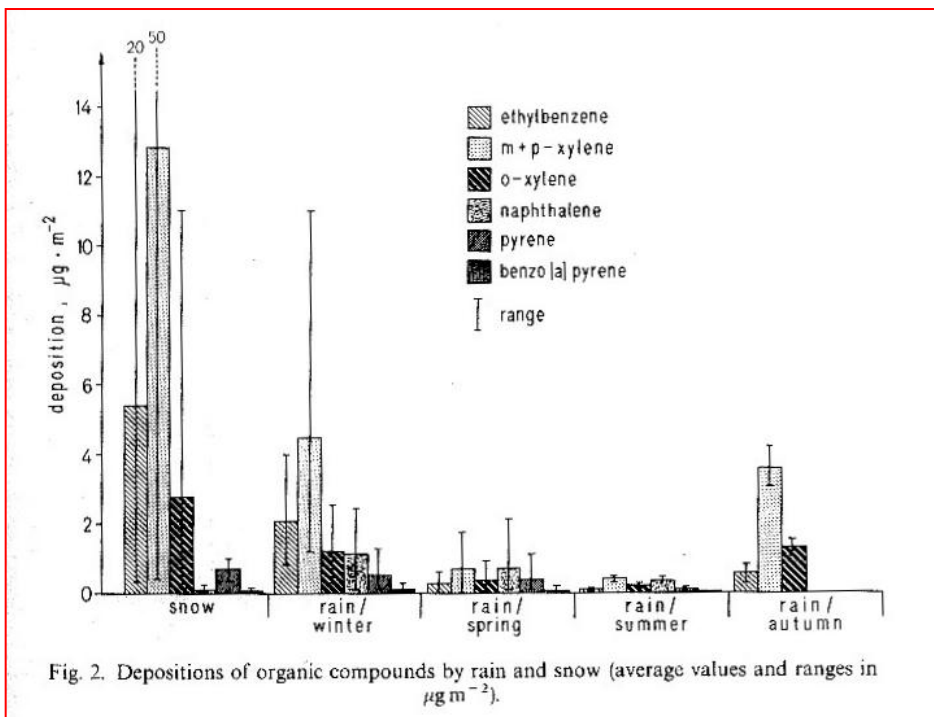
Výpočet rovnovážné koncentrace v plynné fázi

$$c_A(g) = \frac{c_A(aq)}{W_g}$$

	m/p-xylene		o-xylene	
Event	rain (ng L ⁻¹)	air (μg m ⁻³)	rain (ng L ⁻¹)	air (μg m ⁻³)
Winter	650	160	150	31
Spring	61	17	23	4.8
Summer	53	15	20	4.2
Autumn	200	57	76	16

Values of W_g from Mackay and Shiu (1981)

Depoziční rychlosti pro OCs v dešti a sněhu



$$D = C \cdot M$$

D - depozice [$\mu\text{g m}^{-2}$]

C - koncentrace [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]

M - množství srážek [m]

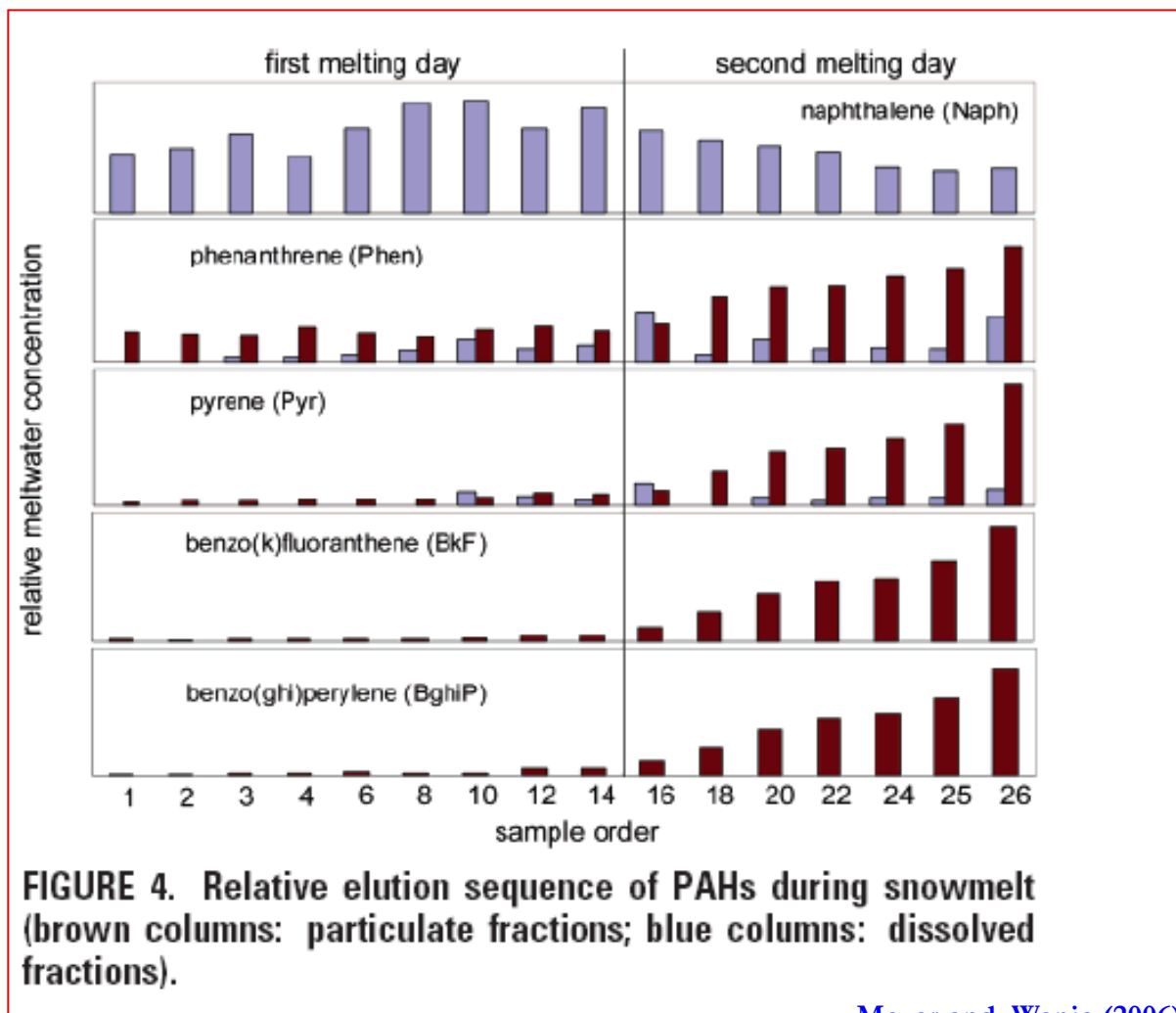
Czuczwa et al. (1988) Atmos. Environ.

Ethylbenzen ve sněhu (průměr)

$C = 1\,100 \text{ ng l}^{-1} = 1\,100 \mu\text{g m}^{-3}$; $D = 4,1 \text{ mm} = 0,0041 \text{ m}$

$D = 4,51 \mu\text{g m}^{-2}$

Vymývání organických látek z tajícího sněhu za kontrolovaných podmínek - PAHs



Meyer and Wania (2006) Environ. Sci. Technol.

Mokr  atmosf rick  depozice

1. The distribution of pollutants that undergo proton transfer is strongly pH dependent.

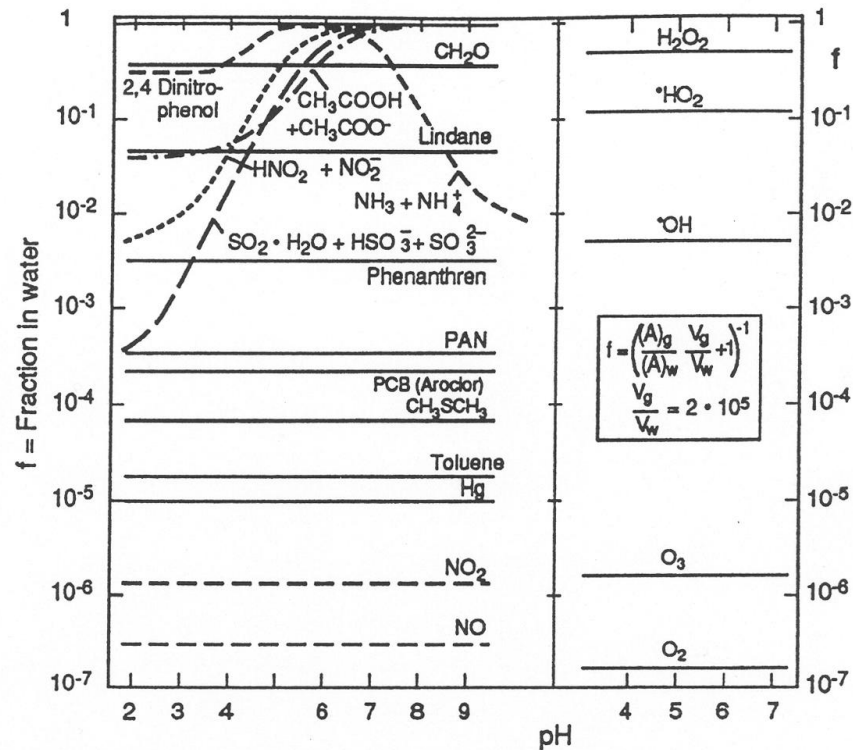


Figure 5.10. Distribution of pollutants between gas (atmosphere) and water (rain) phase as a function of pH. A volume ratio of gas to water of 2×10^5 was assumed. (Adapted from Sigg and Stumm, 1994.)

Rozhraní vzduch – voda, těkání

Processes Resulting in Emissions and/or Depositions at the Air/Water Interface

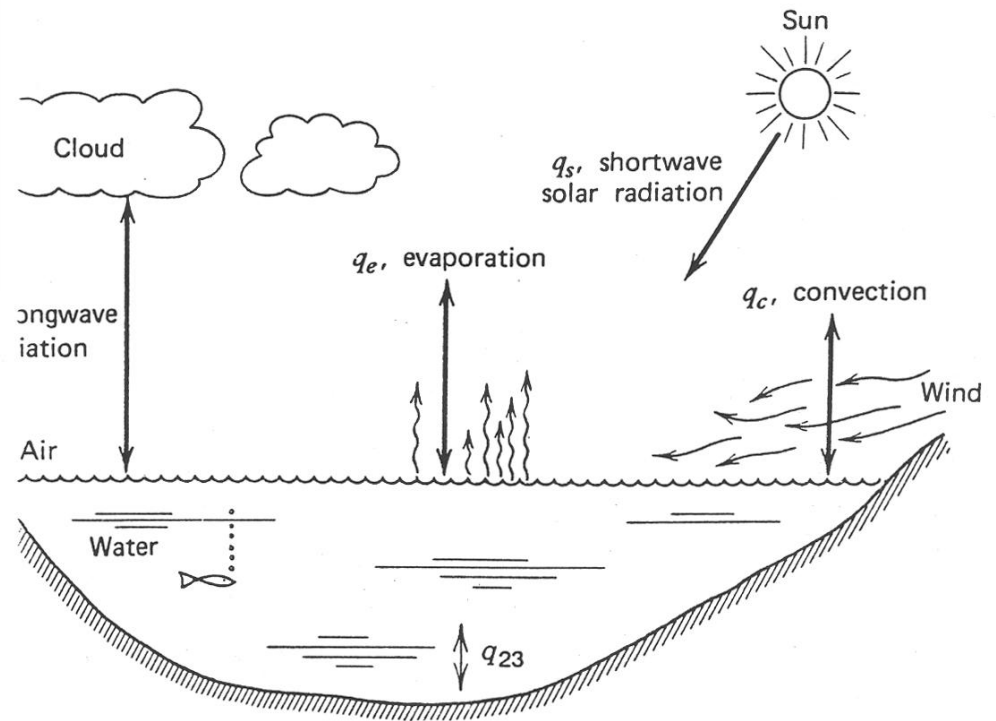
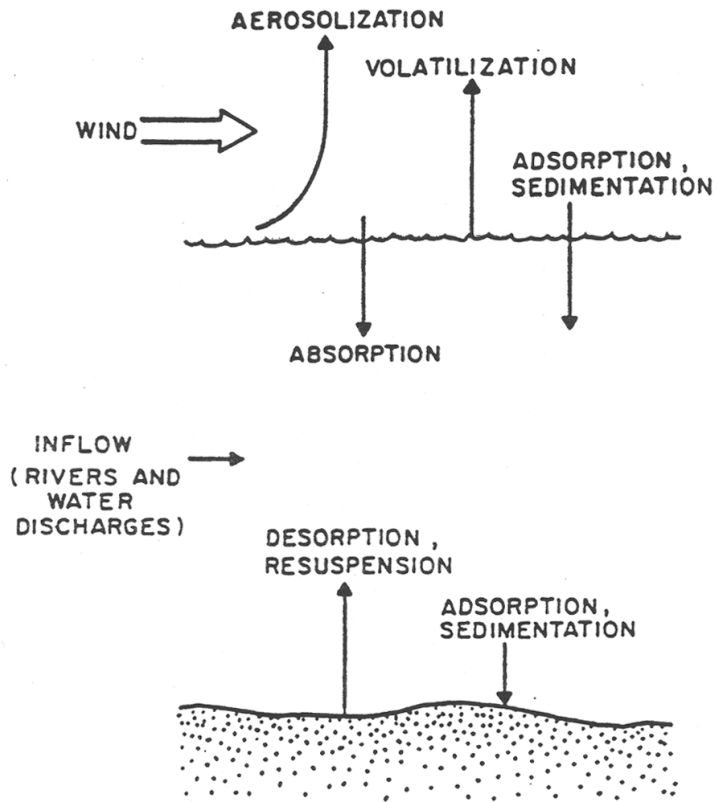
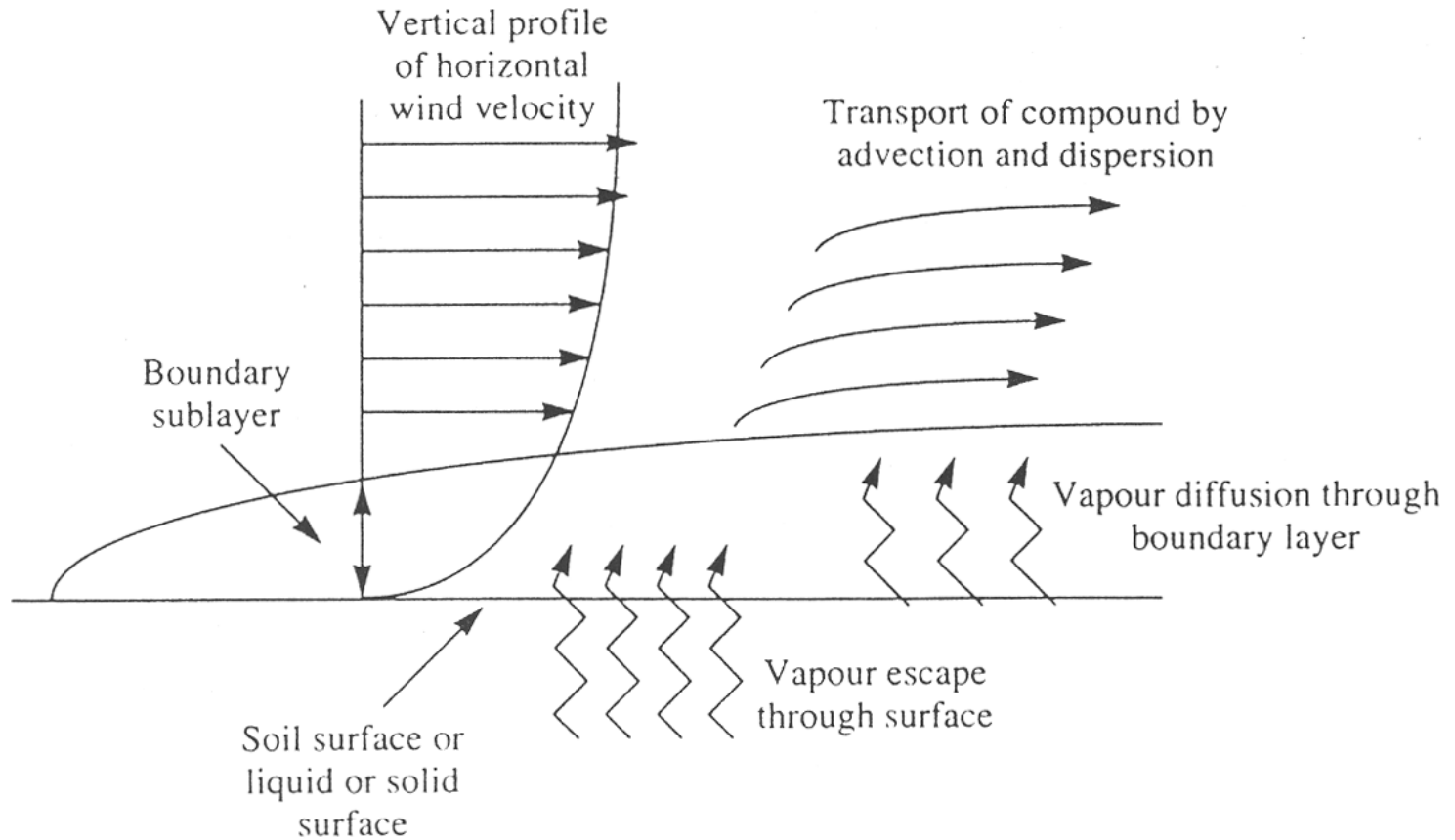


Figure 4.3-1. Heat and energy transfers at the air–water interface.

Těkání z vody



Schematic of vaporization/volatilization process.

Rozhraní vzduch – voda

$$F_a = -D_a \frac{dC}{dz} = -D_a \frac{C_a - C_{a/w}}{z_a} \quad [M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}] \quad (10)$$

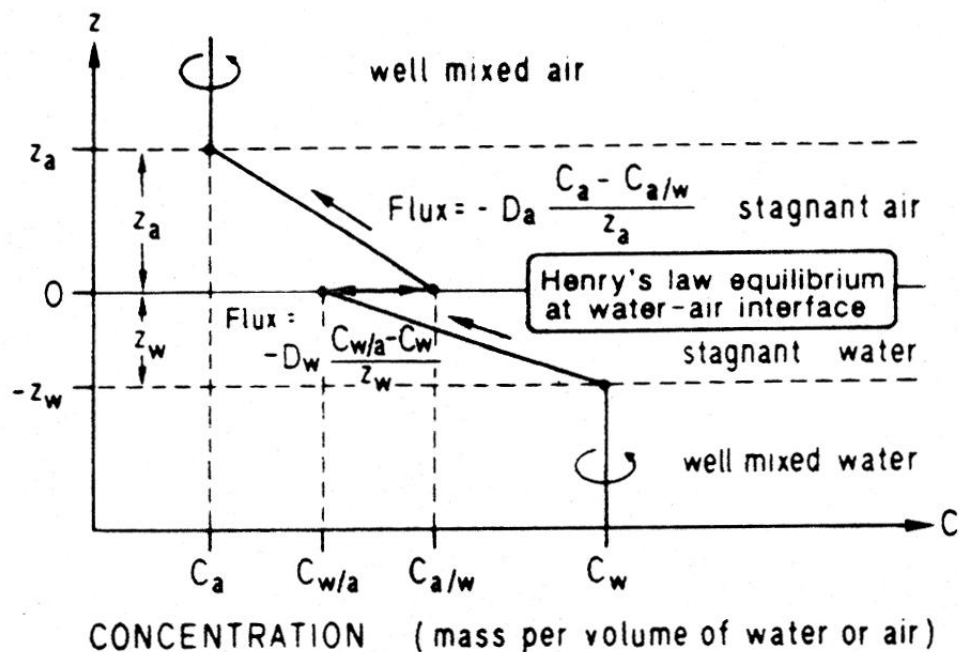


Figure 10.2 Stagnant boundary layer model for air–water exchange of chemicals. Note that the vertical coordinate z is defined as positive upwards and that $z = 0$ at the level of air–water contact.

Vymývání z půd

Vymývací mechanismy uvolňují chemické látky z půd a sedimentů a způsobují kontaminaci podzemních vod.

Transport látek ze svrchních vrstev půdy do spodních je považován za odstraňovací proces podobně jako je advekce a disperze látek od zdroje v ovzduší a ve vodě.

K tomuto procesu dochází **vymýváním perkolující vodou** – pokud budeme podzemní vodu považovat za součást půdního systému můžeme tento proces považovat za příklad intrasložkového transportu (z horních vrstev půdy do spodních vrstev) nebo můžeme uvažovat o intersložkovém transportu z půdy do spodní vody.

Vymývání z půd

Pohyb polutantů půdou zahrnuje **dva základní mechanismy:**

- ↪ difuzí chemických látek, primárně v (g) a (l) fázi,
- ↪ transport hmoty vodou způsobený gravitačními silami.

Půdní vymývání je zjednodušeně hodnoceno jako rovnováha mezi tuhou fází a pórovou vodou v čase a prostoru.

Vymývání z půd

Vymývání látek z horní půdní vrstvy může být vyjádřeno jako odstraňovací proces 1. řádu:

$$\text{LEACH} = (\text{RAIN} * \text{FR}_{\text{inf}} * \text{AREA}_{\text{Soil}} * \text{C}_{\text{Soil}}) / (\text{FR}_{\text{W}} + \text{FR}_{\text{S}} * \text{K}_{\text{p}} * \text{RHO}_{\text{S}})$$

Kde:

LEACH – odstraňování látky ze svrchní vrstvy půdy [mol.s⁻¹]

RAIN – rychlost mokré depozice [m.s⁻¹]

FR_{inf} – frakce srážkových vod infiltrující půdou

AREA_{Soil} – plocha půdy [m²]

C_{Soil} – koncentrace látky v půdě [mol.m⁻³]

FR_W – objem frakce vodní fáze v půdě

FR_S – objem frakce tuhé fáze v půdě

K_p – rozdělovací koeficient půda-voda [l.kg⁻¹]

RHO_S – hustota tuhé fáze půdy [kg.l⁻¹]

Vymývání z půd

Vymývání je důležitým faktorem pro látky s nízkou hodnotou K_p .

Podobné procesy probíhají i v sedimentech – povrchová voda vstupuje do sedimentů a poté jsou transportovány z vyšších vrstev sedimentu do spodních.

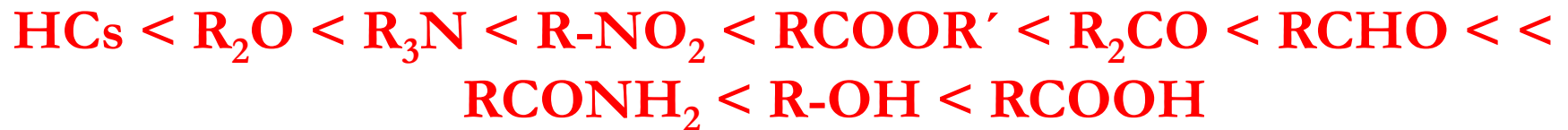
Tento proces může být popsán stejným vztahem jako vymývání půd.

Pokud dochází ke kontinuální sedimentaci – kontaminovaná svrchní vrstva je transportována do vrstev spodních – **překrývání sedimentů.**

Vymývání z půd

Všeobecně platí, že polárnější látky jsou v půdách a sedimentech mobilnější.

Nárůst mobility:



Odnos půdy

Část dešťové vody odnáší částice půdy do povrchových vod.

V sídelních oblastech je srážková voda odnášena kanalizačním systémem.

Ve venkovských oblastech srážková voda odnáší částice půd přímo do povrchových vod.

Odnos půdy vodou – vodní eroze.

Látka rozpuštěná ve vodě nebo asociovaná s půdními částicemi je transportována tímto mechanismem z půd do vod.

Odnos půdy

Pokud předpokládáme, že voda, která odnáší půdu je v rovnováze s půdou, **hmotnostní tok látky vyplývající z odtoku může být kvantifikován následovně:**

$$\text{RUN-OFF} = [(\text{RAIN} * \text{FR}_{\text{run}}) / (\text{FR}_{\text{W}} + \text{FR}_{\text{S}} * \text{K}_{\text{p}} * \text{RHO}_{\text{S}}) + \text{EROSION}_{\text{soil } i}] * \text{AREA}_{\text{soil}} * \text{C}_{\text{soil}}$$

Kde:

RUN-OFF – hmotnostní tok látky způsobený odnosem půdy do vody [mol.s⁻¹]

RAIN – rychlost mokré depozice [m.s⁻¹]

FR_W – objem frakce vodní fáze v půdě

FR_S – objem frakce tuhé fáze v půdě

K_p – rozdělovací koeficient půda-voda [l.kg⁻¹]

RHO_S – hustota tuhé fáze půdy [kg.l⁻¹]

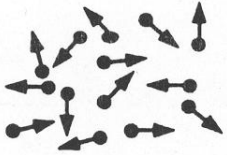
EROSION_{soil i} – rychlost, kterou je půda vymývána z půdy do povrchových vod [m.s⁻¹]

AREA_{Soil} – plocha půdy [m²]

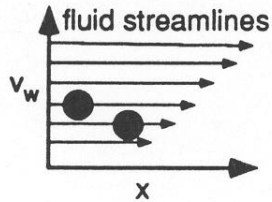
C_{Soil} – koncentrace látky v půdě [mol.m³]

Sedimentace / resuspendace

A. Brownian diffusion



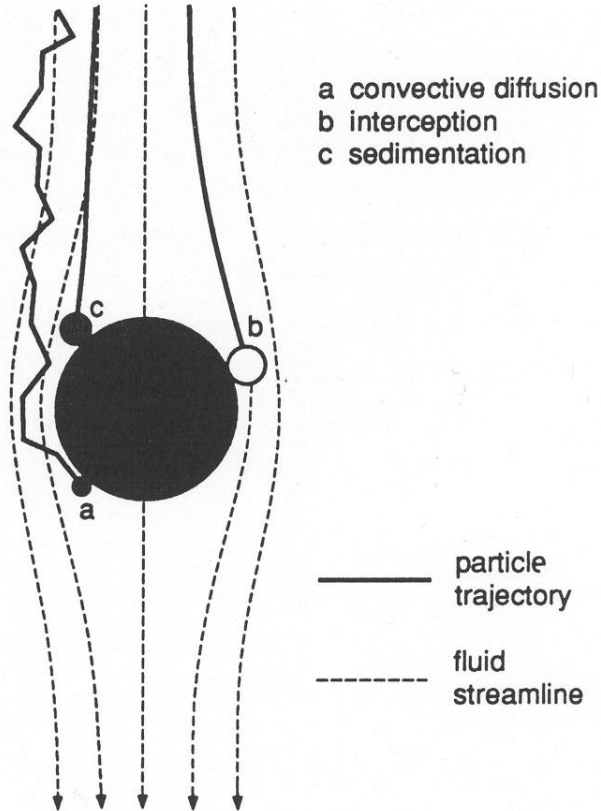
B. Velocity gradients



C. Differential sedimentation



(a)



a convective diffusion
b interception
c sedimentation

— particle trajectory

- - - fluid streamline

(b)

Figure 14.21. Transport mechanisms. (Adapted from O'Melia and Tiller, 1993.)

Sedimentace
částic jako
transportní
mechanismus
pohybu
chemických
látek ve vodním
tělese

Sedimentace / resuspendace

Cesty pohybu chemických látek po desorpci/resuspendaci

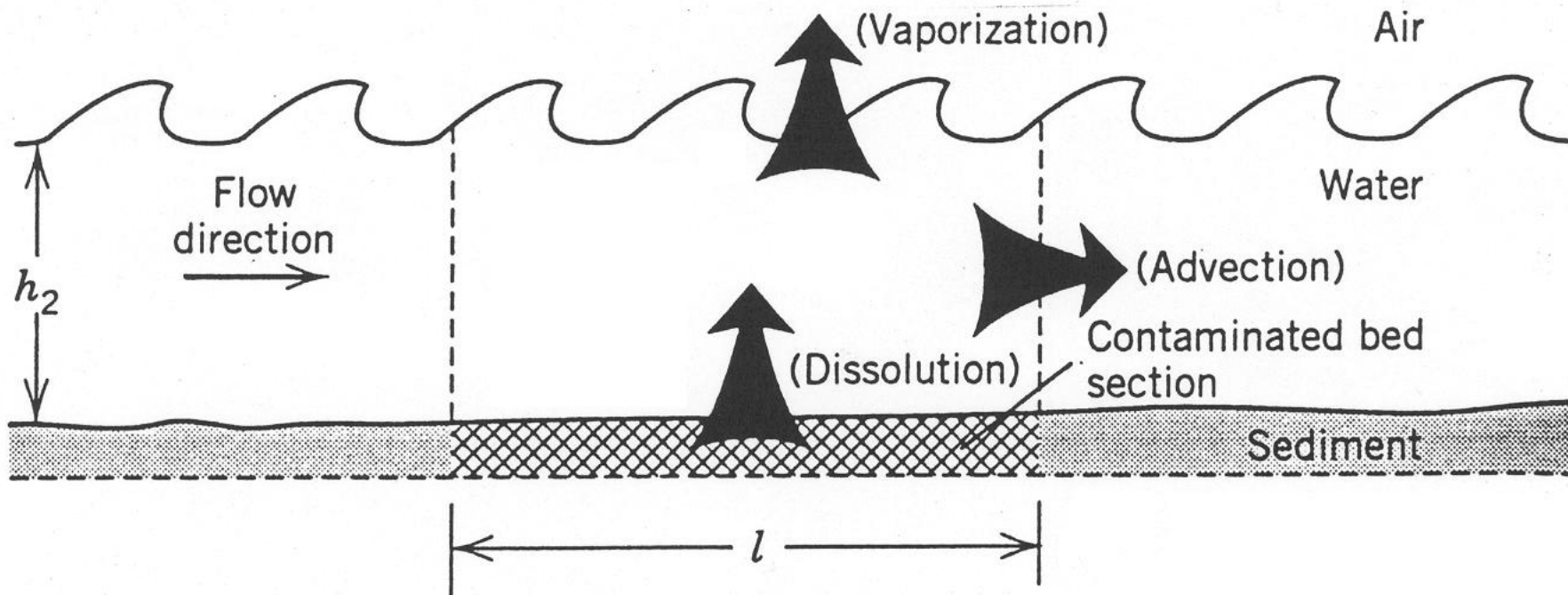


Figure 5.1K. Chemical pathways from the bed.

Sorpce na povrchu sedimentů

Rozhraní voda - sediment

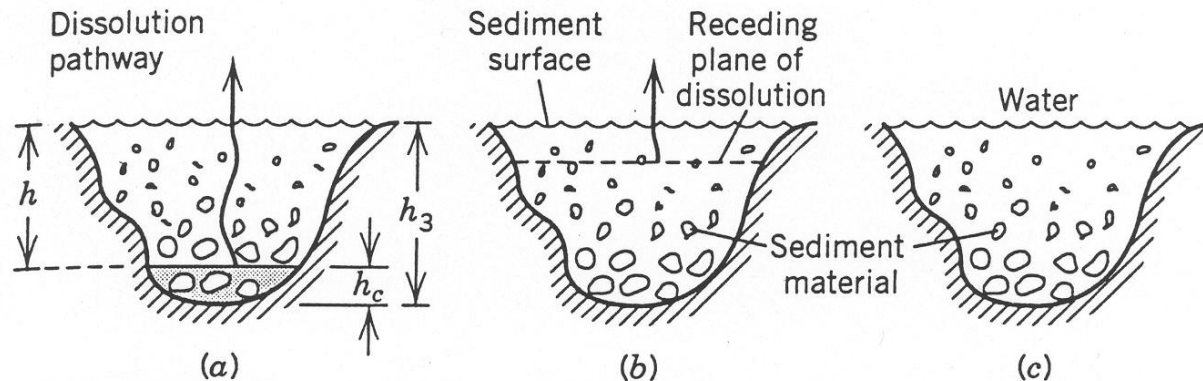
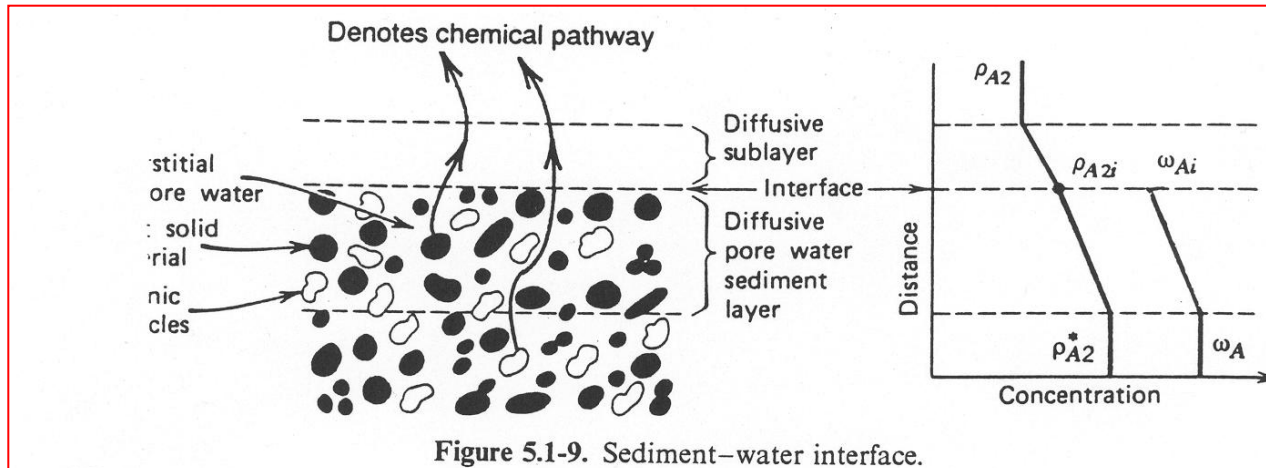


Figure 5.1-10. Dissolution of pure and sorbed chemical from within beds: (a) pure and sorbed; (b) sorbed; (c) clean.

Sorpce na povrchu sedimentů

Difuze v pórech tuhých matic

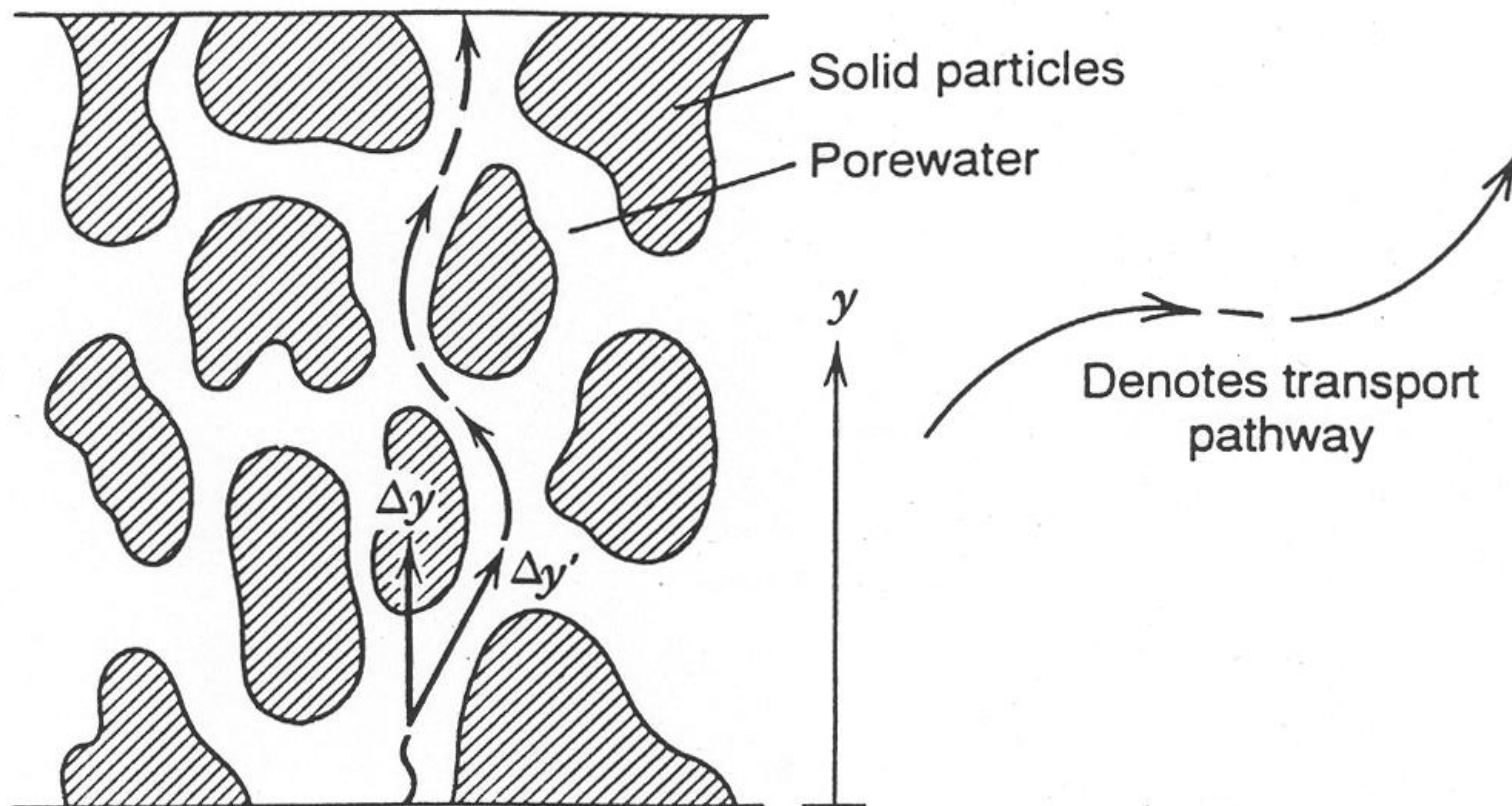


Figure 5.1-8. Pore diffusion in porous media.

Překrývání sedimentů

Tento transportní proces z vyšších vrstev překrýváním může být popsán opět odstraňovací rovnicí 1. řádu:

$$\text{BURIAL} = \text{NETSED} * \text{AREA}_{\text{sed}} * C_{\text{sed}}$$

Kde:

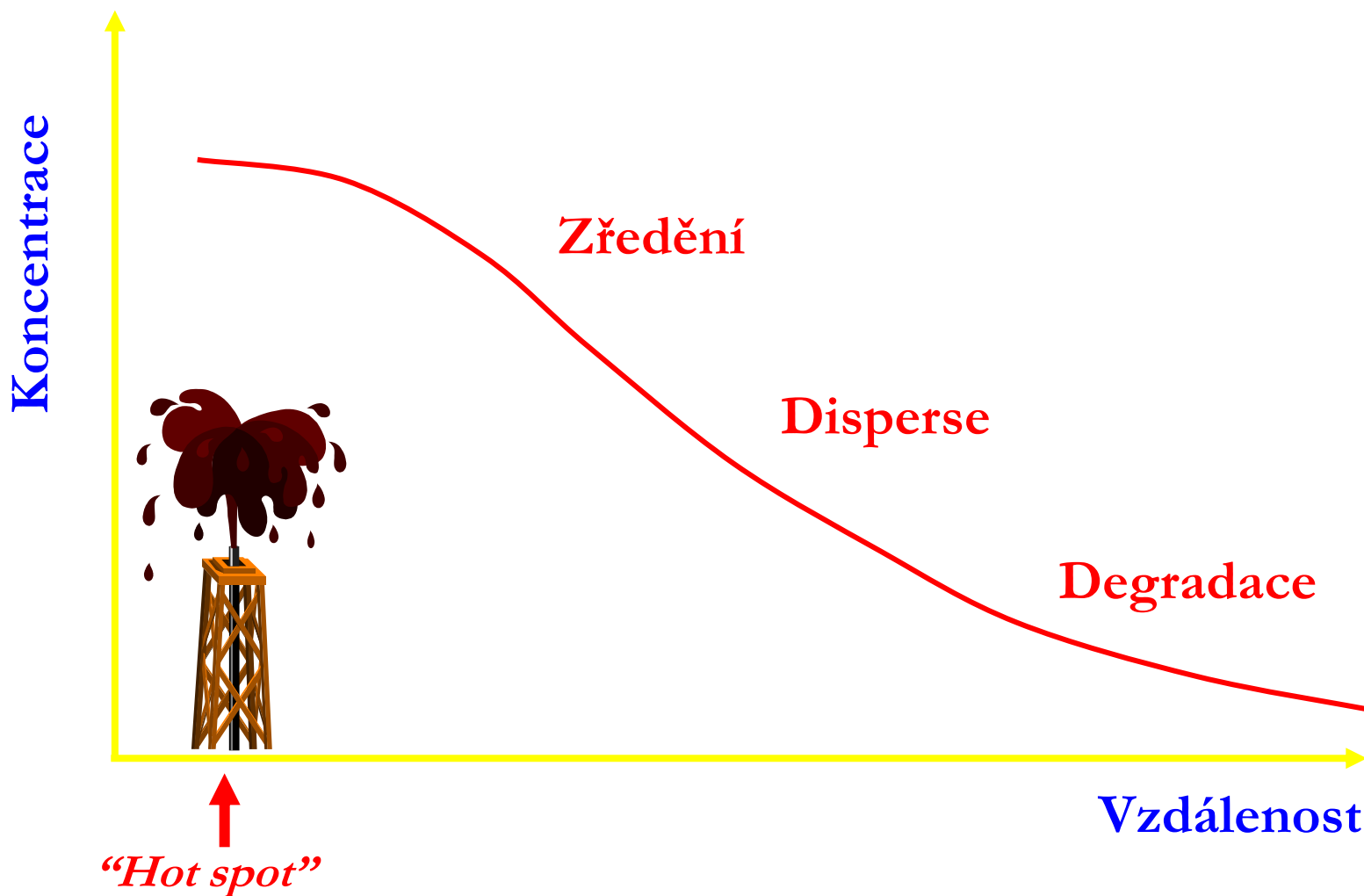
BURIAL – tok překrývající hmoty ze složek sedimentů [mol.s^{-1}]

NETSED – rychlost sedimentace [m.s^{-1}]

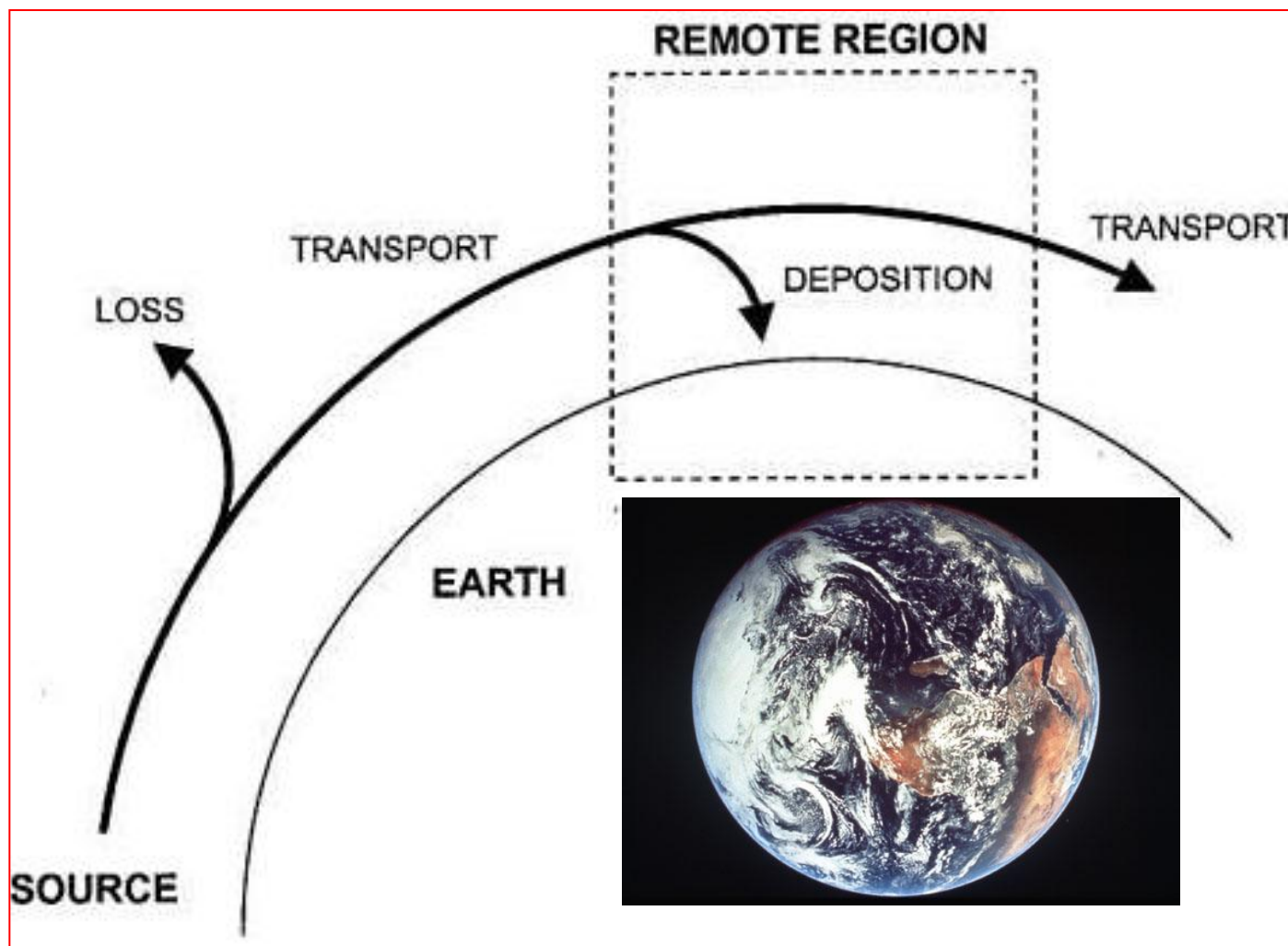
AREA_{sed} – plocha rozhraní sediment-voda [m^2]

C_{sed} – úhrnná koncentrace látky v sedimentu [mol.m^{-3}]

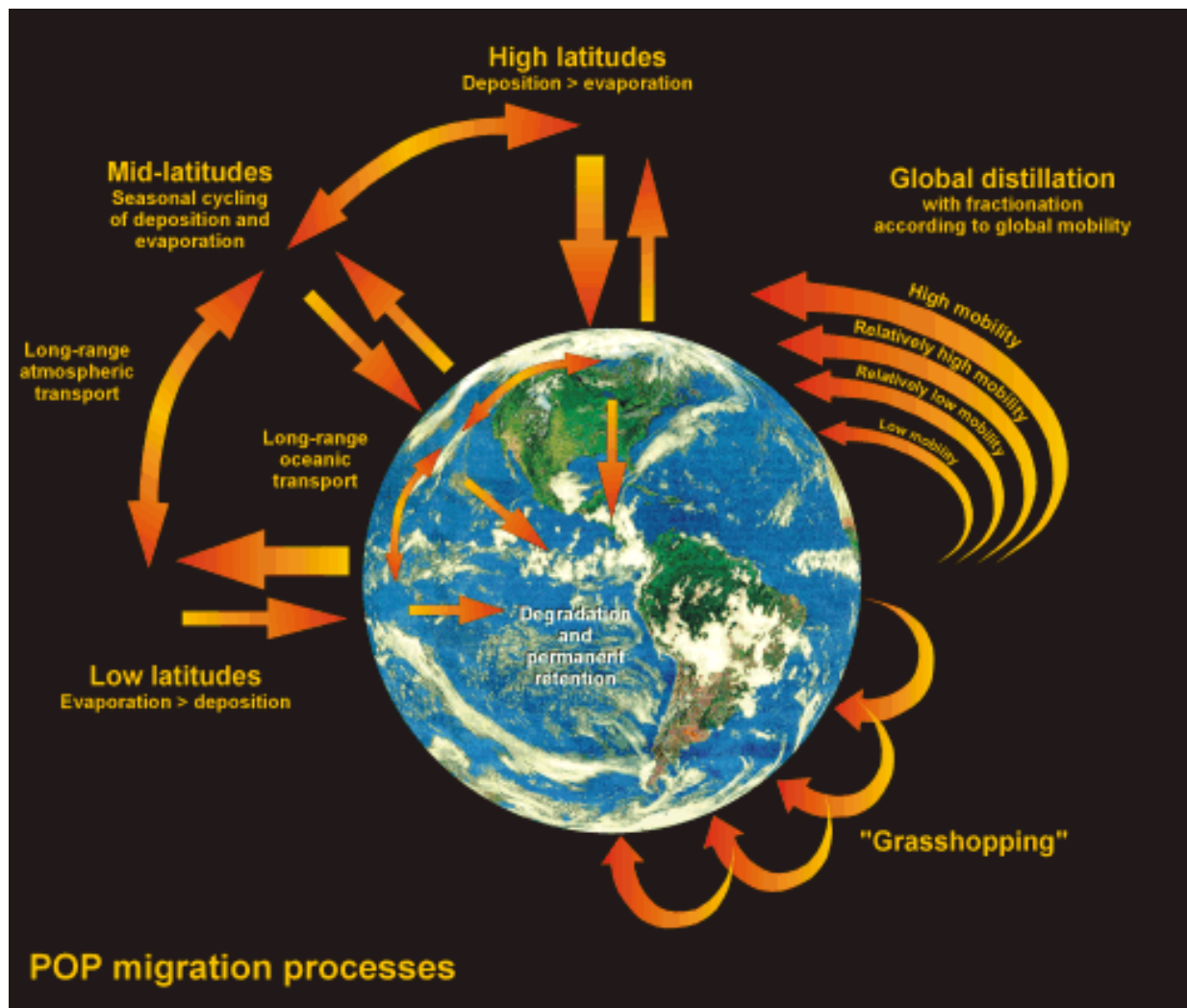
Typický gradient znečištění



POPs – dálkový transport



Migrační procesy POPs



Migrační procesy POPs

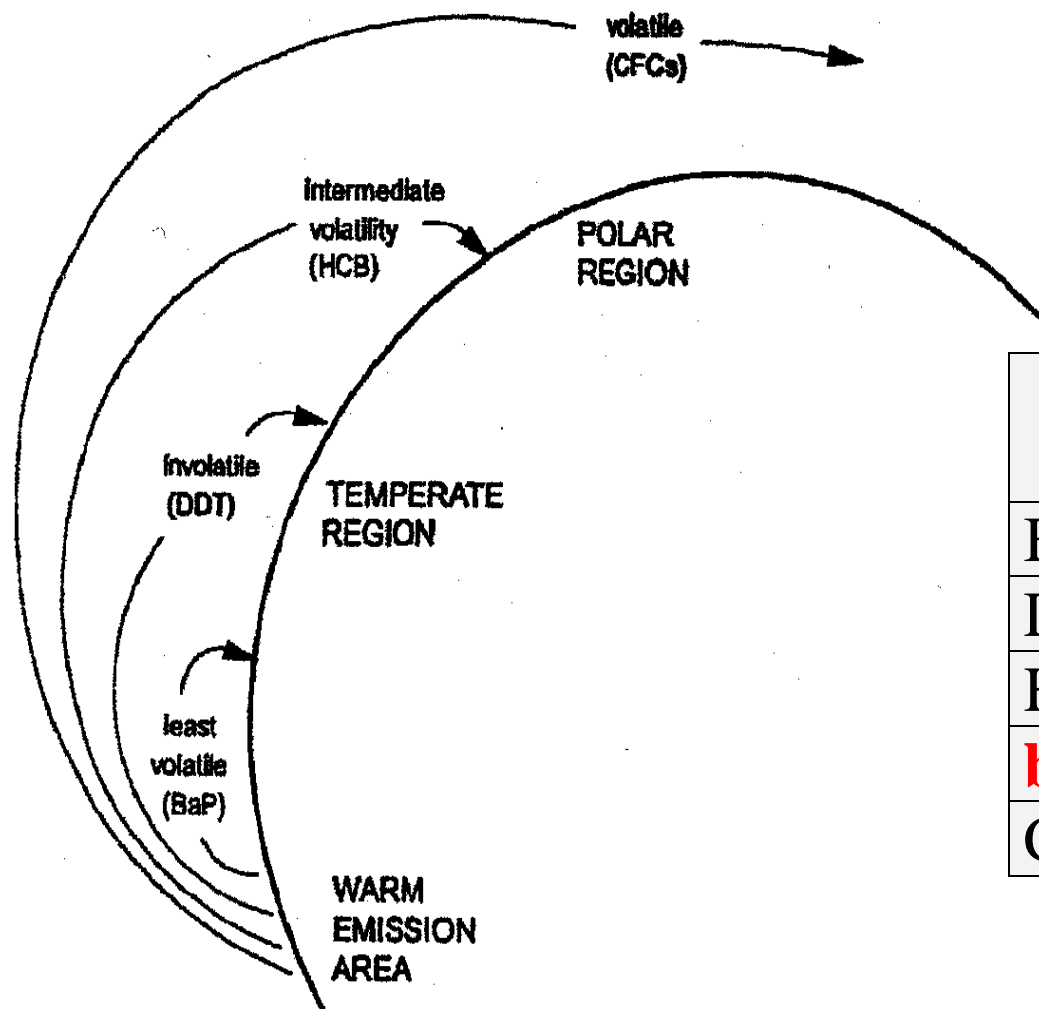


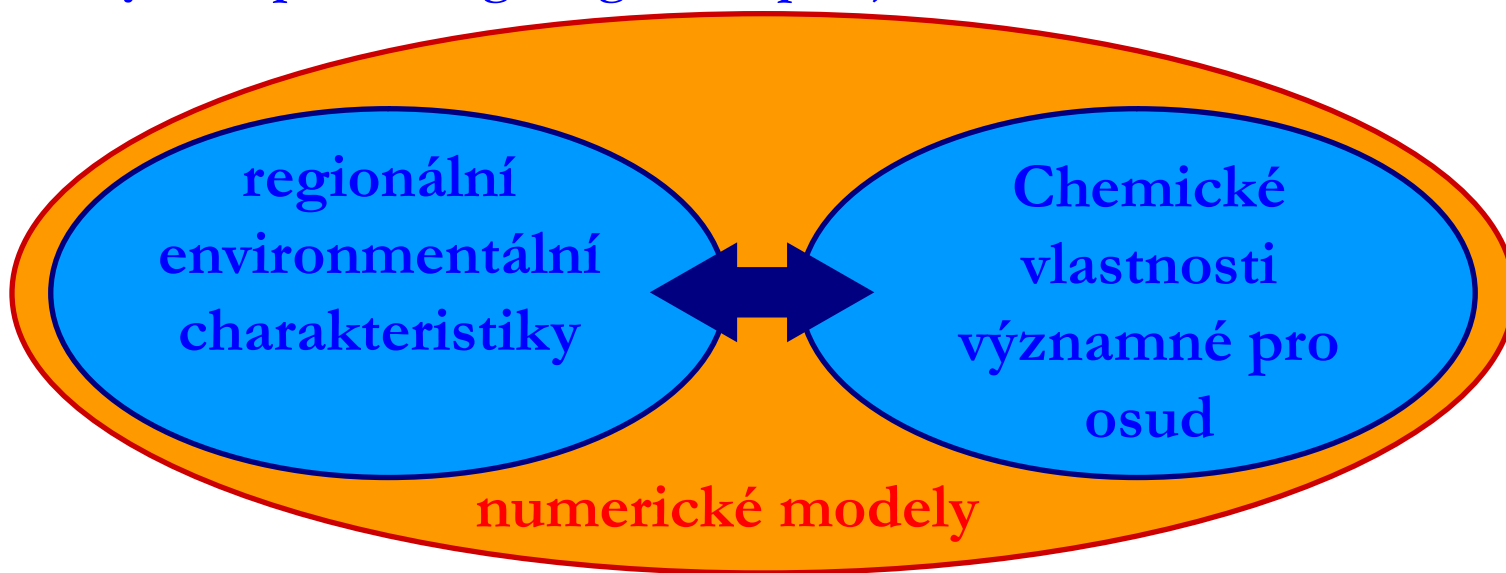
Figure 5. In a process resembling a distillation, organic compounds become latitudinally fractionated according to their volatility as they condense at different ambient temperatures.

	vapor pressure (kPa)
BaP	$7 \cdot 10^{-10}$
DDT	$2 \cdot 10^{-8}$
HCB	$2 \cdot 10^{-6}$
benzene	$1 \cdot 10^1$
CFC13	$3 \cdot 10^3$

Transportní mechanismy POPs

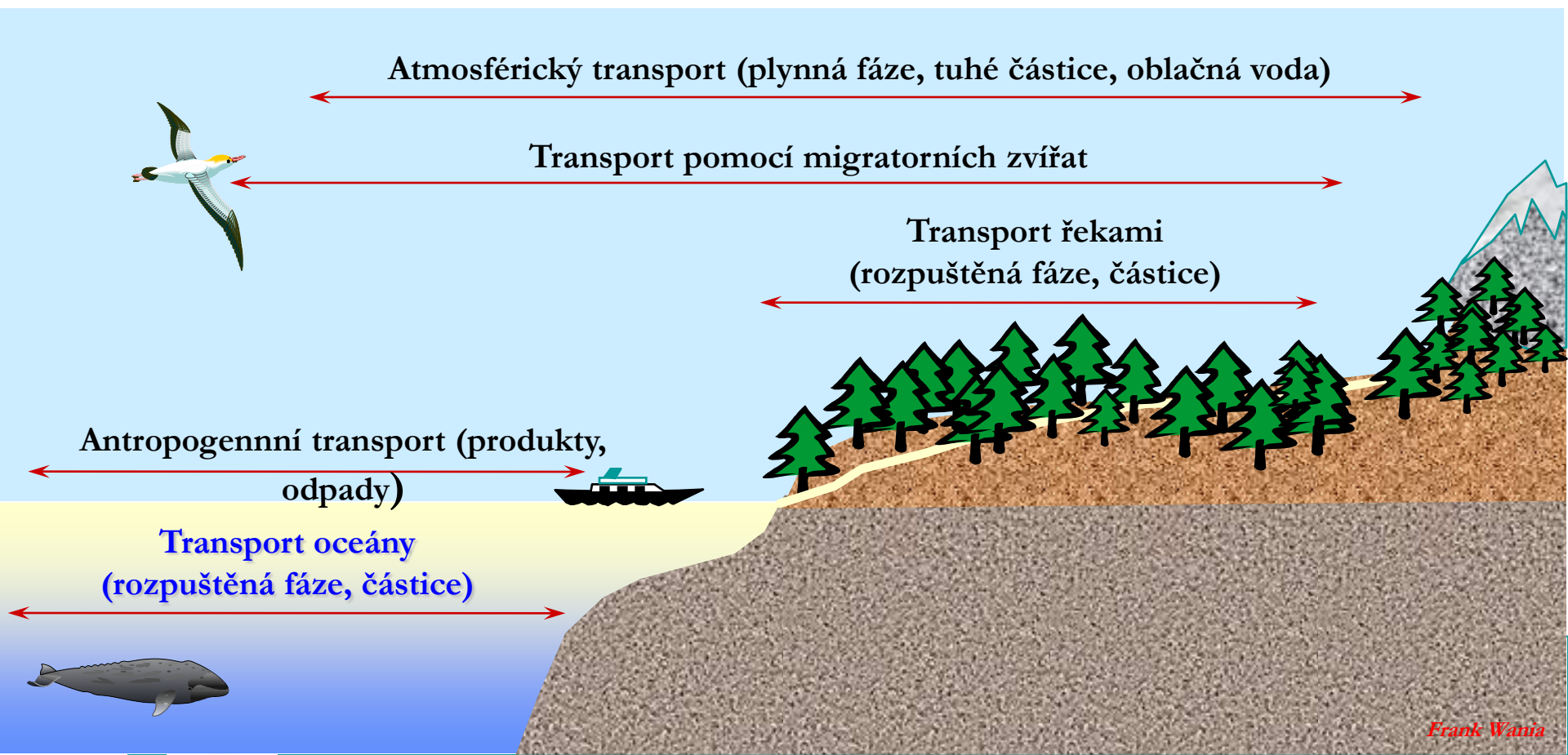
Porozumění mechanismům environmentálního transportu vyžaduje poznat:

- ↪ Spojení, nejlépe kvantitativní, mezi zdroji POPs a expozicí těmito látkami v daném regionu
- ↪ Informace o potenciálním transportu těchto látek z jedné oblasti do druhé (dálkový transport - long range transport)



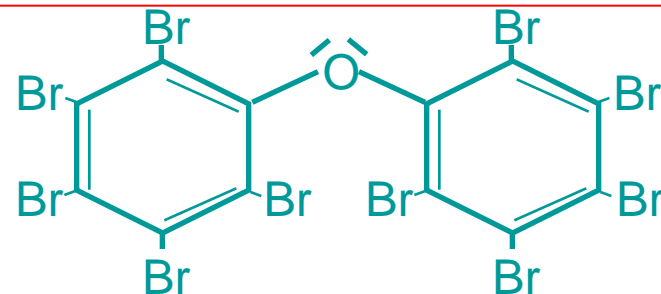
Transportní mechanismy POPs v prostředí

- ↪ persistence zvyšuje svůj relativní význam pro transport ve vztahu k transformacím řídícím osud kontaminantu
- ↪ distribuční charakteristiky vedou k významné přítomnosti v různých environmentálních složkách (ovzduší, voda, půda)

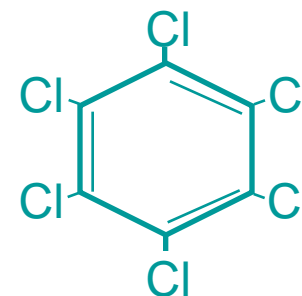


3 transportní mechanismy POPs v plynné fázi

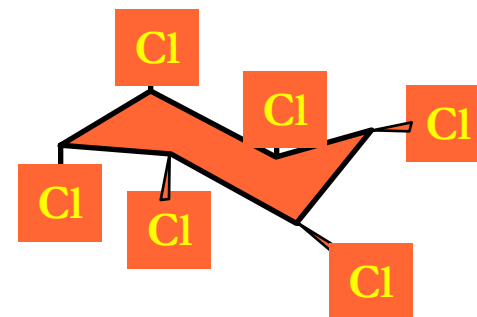
Jednoskokové: Chemické látky, jenž jsou netěkavé a nerozpustné ve vodě a jsou nejčastěji transportovány vázané na tuhé částice v ovzduší nebo ve vodách



Multi-skokové: Chemické látky s posunem distribuce mezi plynnou a kondenzovanou fází (půda, vegetace, voda) a které mohou cestovat na dlouhé vzdálenosti v opakovaných cyklech vypařování a depozice



Nevyžadující skok: Chemické látky ve vodě rozpustné, takže hlavní transportní mechanismus LRT je ve formě rozpuštěné ve vodné fázi



LRT chování „Single-Hop“ POPs - BaP

Oblasti blízko zdrojů
ovlivňované silněji než
oblasti vzdálenější

Účinný LRT je omezen na epizody dané
horizontálním pohybem vzdušných mas,
minimální vertikální pohyb a nedostatek srážek



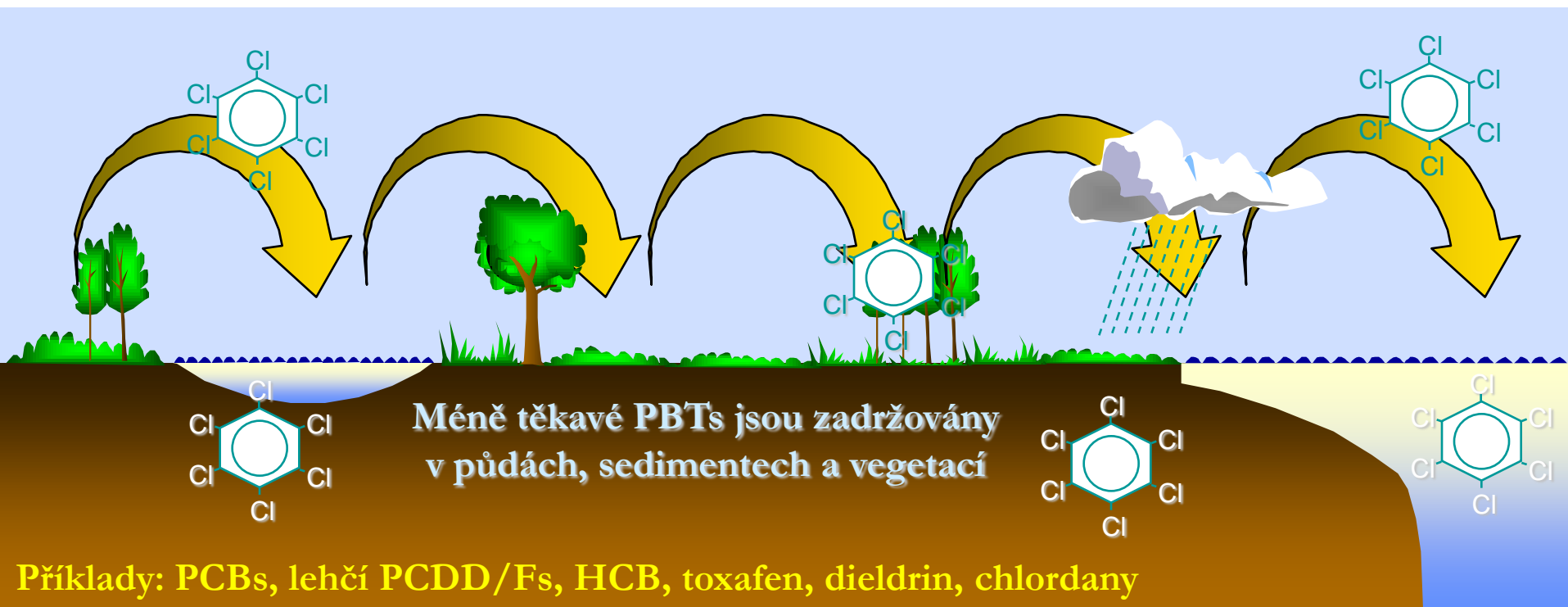
Směr transportu je řízen zejména lokalizací zdroje ve vztahu k hlavním směrům
pohybu vzdušných mas

**Příklady: výšemolekulární PCDD/Fs, PAHs s 5 kruhy jako je benzo[a]pyrene, těžké
PBDEs, mirex, dekachlorobifenyl**

LRT chování „Multi-Hop“ POPs (HCB)

Persistentní chemické látky, jenž mění rozdělení mezi plynnou a kondenzovanou fází v závislosti na teplotě prostředí, mohou skákat opakovaně a tak být transportovány na dlouhé vzdálenosti

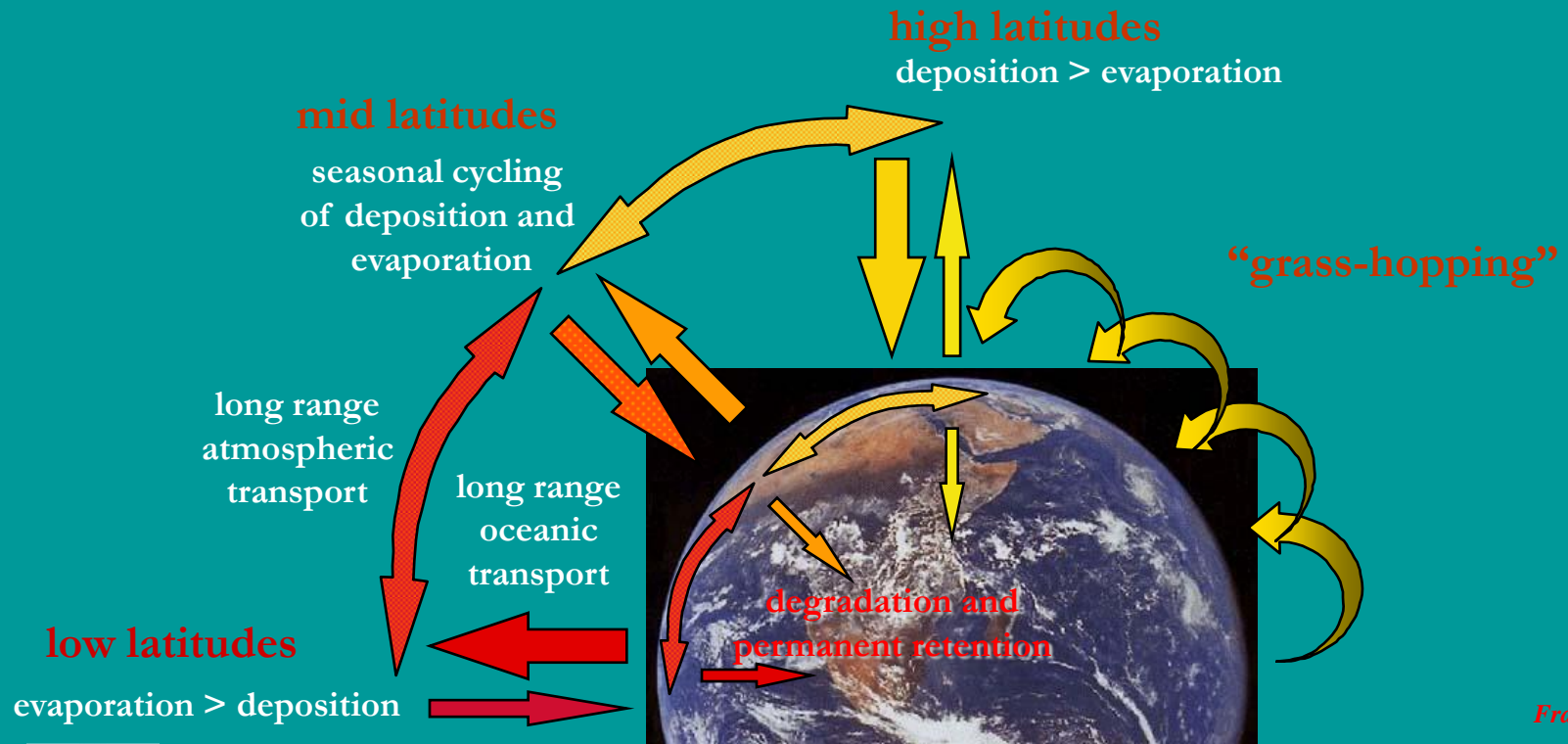
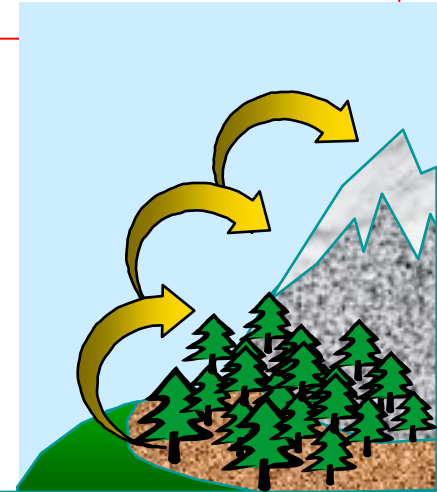
Transportní chování je řízeno snadností výměny mezi atmosférou a zemským povrchem



LRT chování „Multi-Hop“ POPs (HCB)

Protože rychlosti depozice a vypařování jsou teplotně závislé, poskakování (hopping) je řízeno sezónními, periodickými teplotními změnami

Teplotní gradienty jsou v prostoru v kombinaci s atmosférickým mísením a zajišťují přednostní transport z teplejších do chladnějších regionů na globální i regionální úrovni

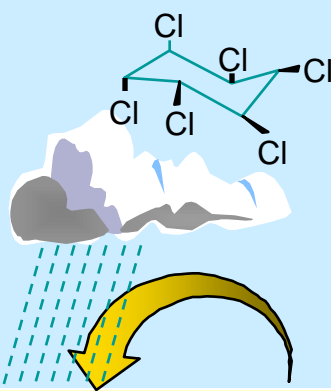


Transportní mechanismy ve vodě rozpustných POPs

Chemické látky rozpustné ve vodě zůstávají ve vodné fázi, to znamená, že například těkání není uvažováno jako významný mechanismus dálkového transportu

Účinný LRT vodami vyžaduje vysokou persistenci ve vodě

Účinná
mokrá
depozice



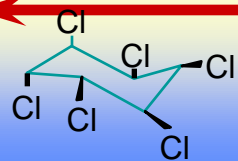
hopping
možný, ale
není
významným
pro LRT

Zemědělské, průmyslové
nebo komunální emise do
ovzduší a vod

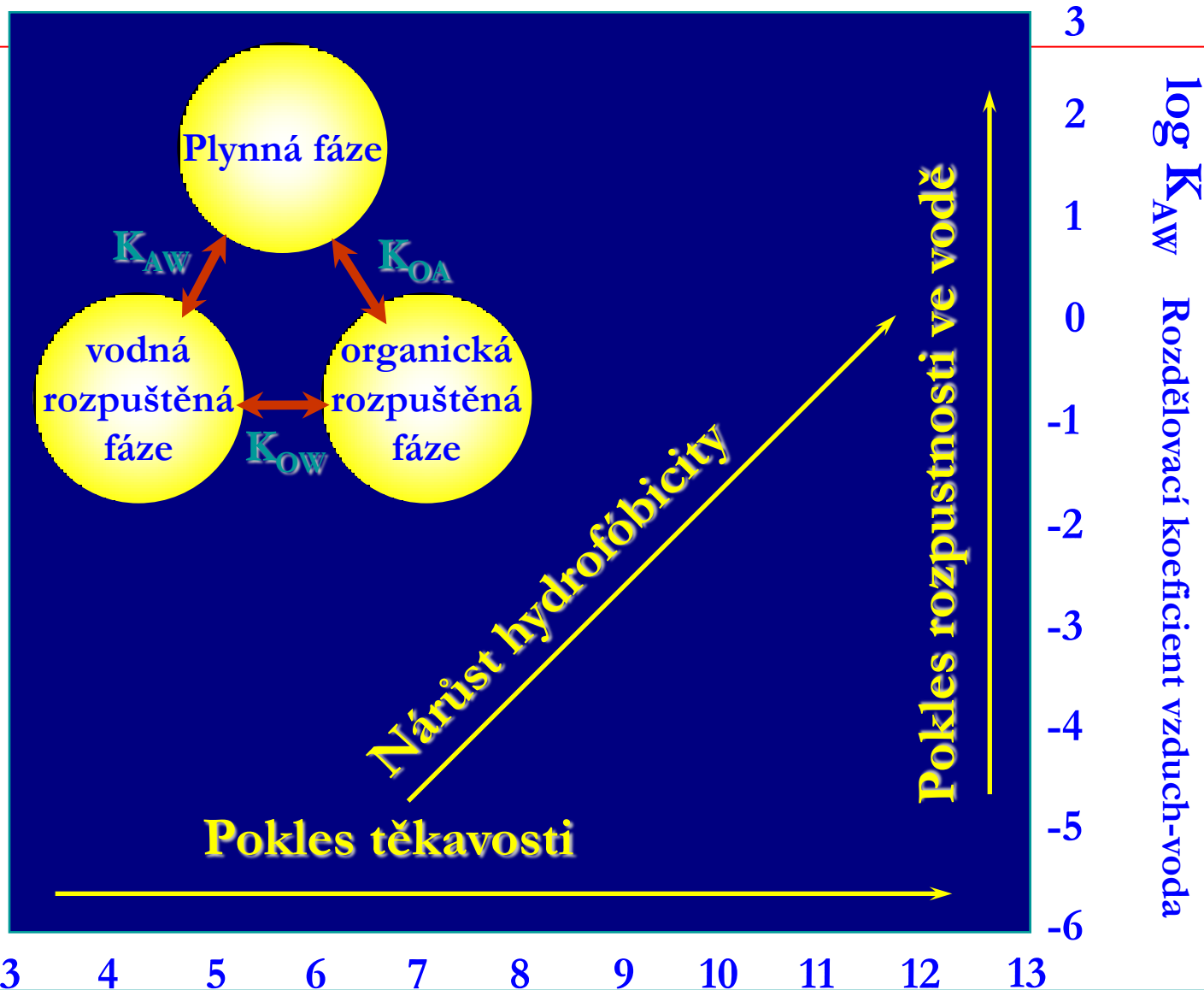
Transport řekami

Příklady: HCHs, PCP, PFOS

Oceanický
transport



Klasifikace POPs dle rozdělovacích vlastností



$\log K_{OA}$

Rozdělovací koeficient oktanol-vzduch

<http://recetox.muni.cz>

Transportní chování jako funkce rozdělovacích vlastností



no hop



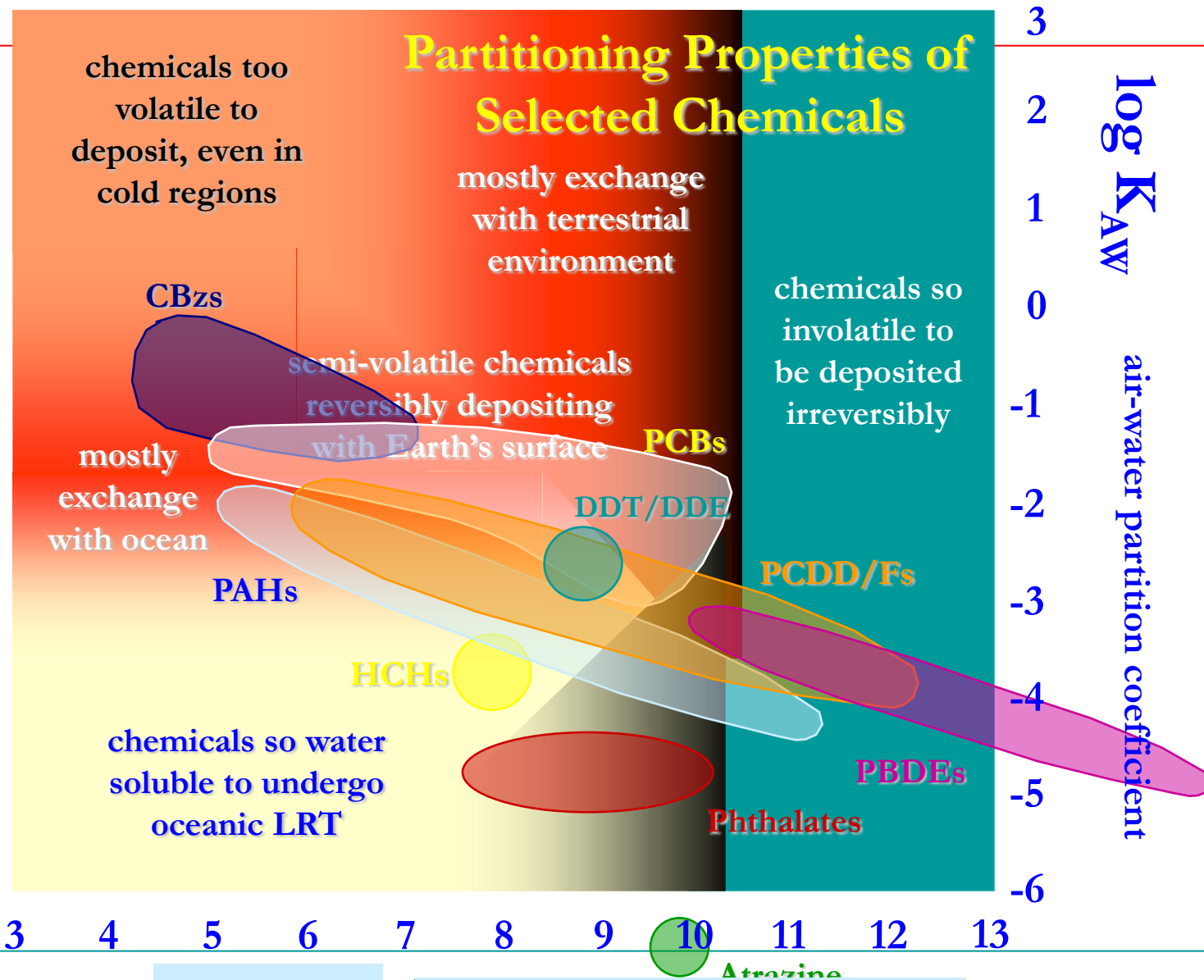
multi-hop



single hop



no hop
required



$\log K_{OA}$

of

octanol-air partition coefficient

<http://recetox.muni.cz>

Transportní chování POPs v různých regionech

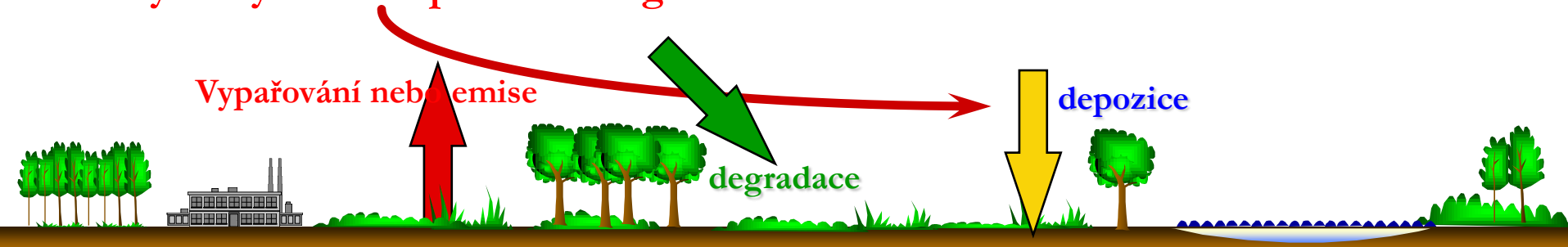
Zatímco relativní význam různých transportních mechanismů se může lišit pro jednotlivé regiony, **základní mechanismy a principy LRT jsou platné globálně.**

Rozdíly v transportním chování mezi jednotlivými regiony jsou způsobeny variacemi:

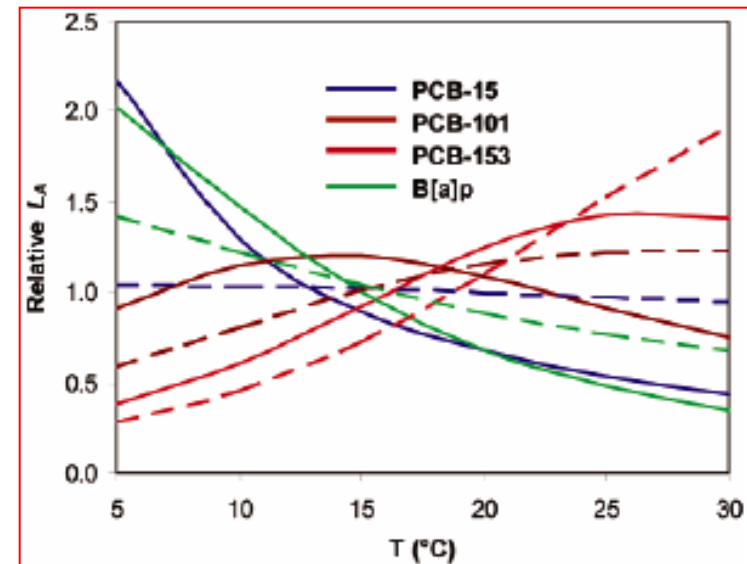
- ↪ **Klimatu (teplota, srážky, rychlost větru, variabilita)**
- ↪ **Vzdušných a oceánických proudění**
- ↪ **V pokrytí povrchu (distribuce země/oceán, pokrytí zemského povrchu, topografie)**
- ↪ **Charakteristik hydrologického cyklu**

Region-specifické vlivy na atmosférický transport

Vliv výměny vzduch-povrch a degradace



- ↪ **Atmosférická degradace** vzrůstá s koncentrací OH radikálů
- ↪ **Atmosférická depozice** vzrůstá s vyšší rychlostí srážek, nižší teplotou, vyšší zátěží atmosférickými částicemi, vyšší rychlost větru a atmosférické turbulence, vysoká retenční kapacita a drsnost povrchu
- ↪ **Vypařování** vzrůstá s vyšší teplotou, vyšší rychlostí větru, snížením retenční kapacity povrchového materiálu



Potenciál pro atmosférický transport v regionech

Nižší zeměpisné šířky

Pro POPs, které reagují rychle s OH, atmosférický LRT je v nižších zeměpisných šířkách zcela omezen. Látky přežívající déle atak OH radikálu za koncentrací v nižších zeměpisných šířkách, mohou mít vysoký potenciál pro rychlé cykly opakovaných skoků.

Střední zeměpisné šířky

Pokud je LRT limitován účinnou degradací (relativně reaktivní, relativně těkavé) atmosférický LRT je vyšší v zimě, zatímco pro látky, u kterých je LRT limitován účinnosti depozice (relativně pomalé reakce, semi-volatilní) nastane opačný případ.

Vyšší zeměpisné šířky

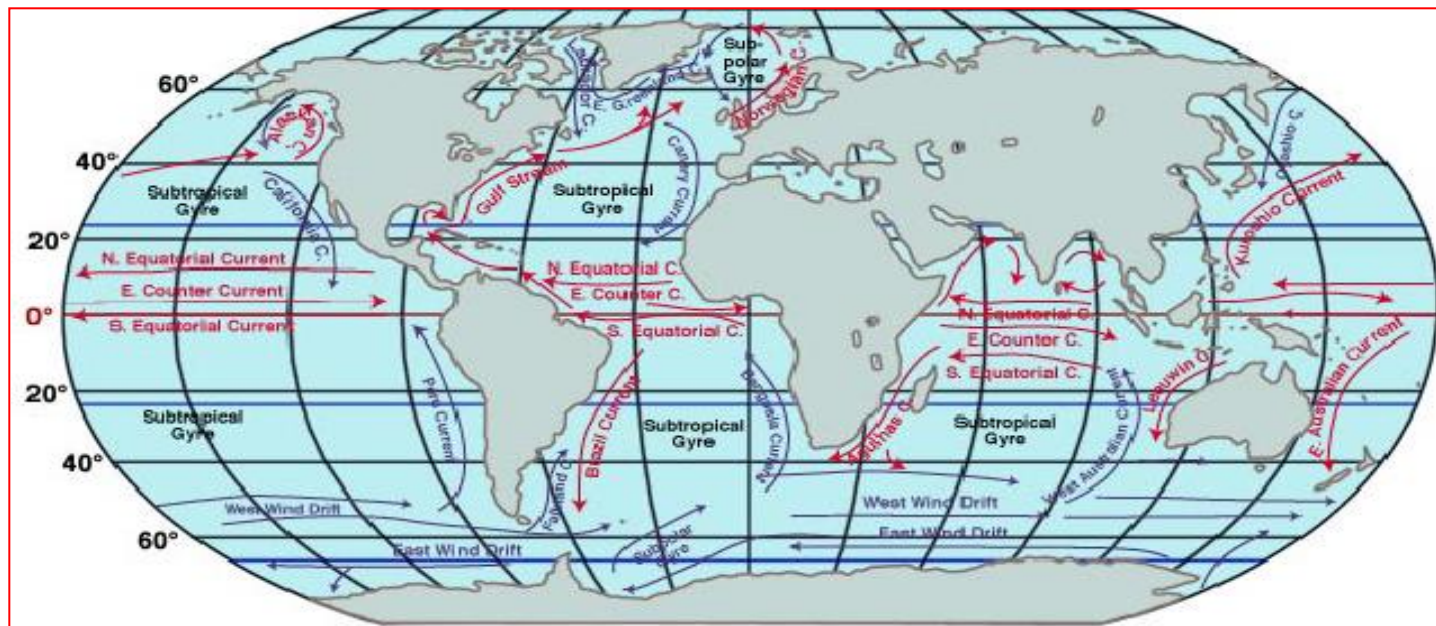
Nízký potenciál pro vypařování (nízká T, pokrytí sněhem/ledem), nízká degradace (tma, zima) a depozice (malé srážky, omezené množství aerosolů, silná stratifikace)



Region-specific influences on oceanic transport

Influences of oceanic currents

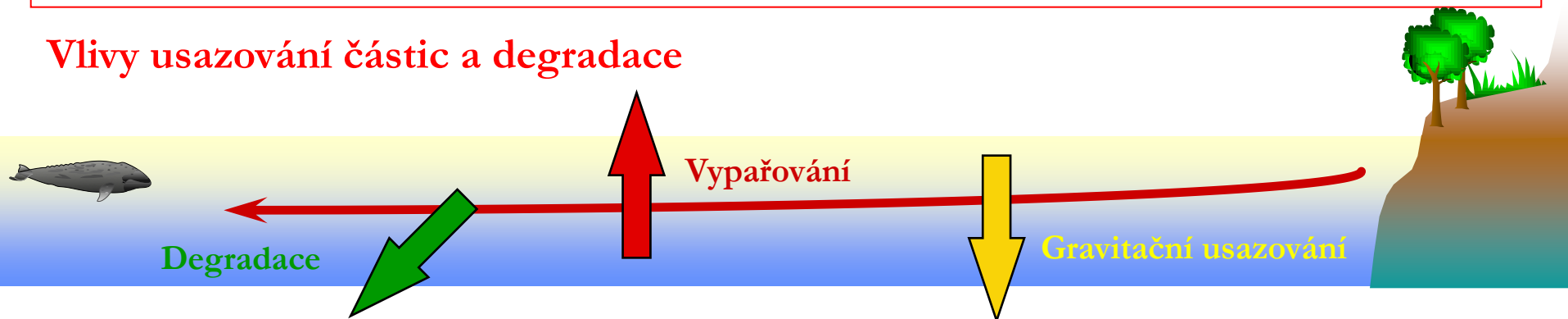
Regionally, in the surface layers of the oceans, they are controlled by geostrophic winds



- ↪ Existují velmi omezené experimentální důkazy pro mořský transport POPs v nižších zeměpisných šířkách
- ↪ Množství důkazů velkoplošného transportu HCHs v severních vodách

Region-specifické vlivy na oceánický transport

Vlivy usazování částic a degradace



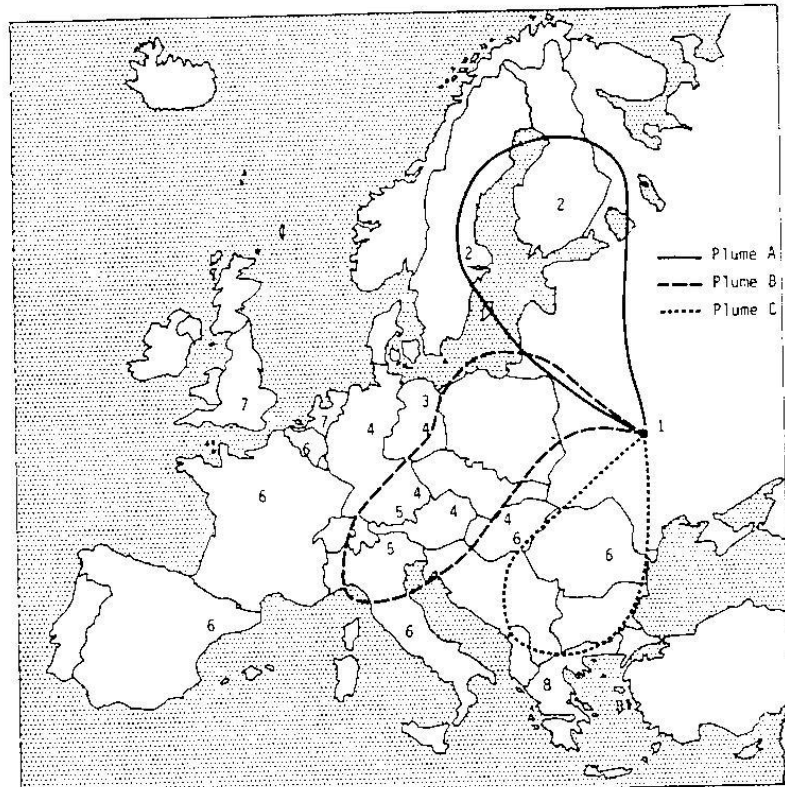
- ↪ **Degradace v oceánické vodě** je závislá na teplotě (hydrolýza), přítomnosti a aktivitě mikroorganismů (biodegradace), a intenzitě slunečního záření (fotooxidace). To předpokládá, že degradace je pomalejší ve vyšších zeměpisných šířkách a vyšší v teplejších, slunečných mořích s vysokou biologickou aktivitou.
- ↪ **Gravitační usazování** závisí na mořské biologické produktivitě a je vyšší v pobřežních mořích a zálivech.

Oceánický LRT je nejvýznamější ve vyšších zeměpisných šířkách, protože nízký výpar z vody, pomalé degradační rychlosti a omezené gravitační usazování budou zvyšovat dobu zdržení POPs v chladných povrchových vodách.

Region-specifické vlivy transportu řekami

- ↪ **Rozpustnost ve vodě mnoha POPs je příliš malá pro významný transport řekami v rozpuštěné fázi**
- ↪ **Transport málo rozpustných POPs je pak závislý na transportu koloidních nebo suspendovaných částic sedimentů**
- ↪ **Závisí na hydrologickém režimu a charakteristikách povodí (relief, geologie, vegetační kryt a klima)**
- ↪ **Vysoké zátěže řek suspendovanými částicemi sedimentů jsou spojeny s vysokými proudovými podmínkami, v určitých obdobích na intenzitě odtoku a záplavách**
- ↪ **POPs transportované řekami budou eventuálně kontaminovat pobřežní sedimenty**

Transport radionuklidů - Černobyl



Ankunftszeiten nachweisbarer Aktivitäten in der Luft:
1 = 26.4.; 2 = 27.4.; 3 = 28.4.; 4 = 29.4.; 5 = 30.4.; 6 = 1.5.; 7 = 2.5.; 8 = 3.5. (11)

Fig 1: Verhalten der radioaktiven Wolken

