



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(15)

Modely distribuce chemických látek v prostředí

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

(15) Modely distribuce chemických látek v prostředí

Modely distribuce chemických látek v jednotlivých složkách prostředí.

Klasifikace LRT hodnoticích modelů

Všeobecný přístup k hodnocení potenciálů k LRT

Regionální přístupy k hodnocení LRT

Spatially Unresolved Regional Box Models

Spatially Resolved Regional Box Models

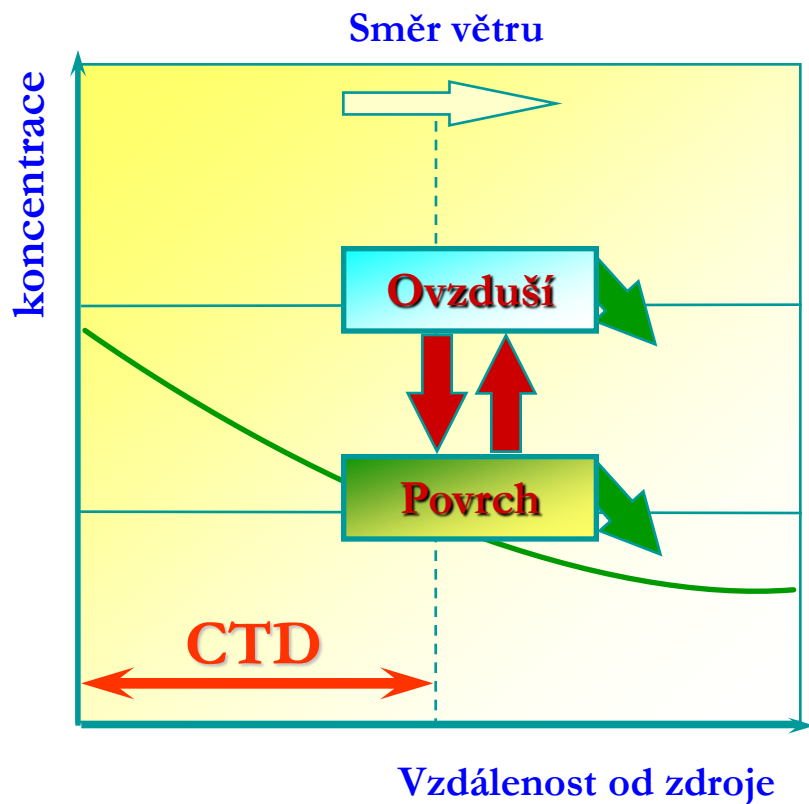
Highly Resolved, Meteorology-Based Regional Transport Models

Globální přístupy k hodnocení LRT

Spatially Resolved Global Box Models

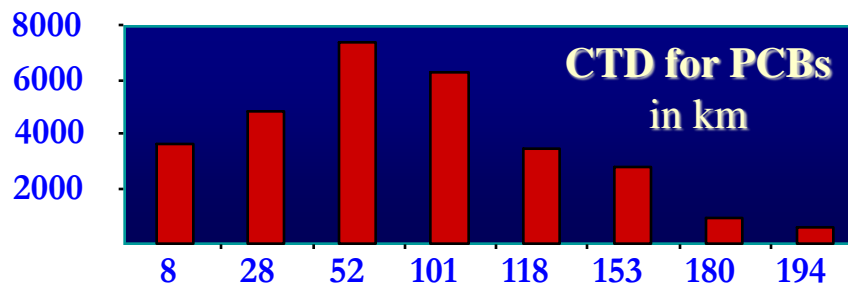
Highly Resolved, Meteorology-Based Global Transport Models

Všeobecné přístupy k hodnocení LRT potenciálu

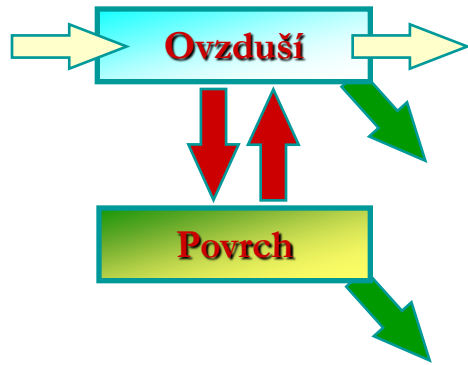


Jednoduché multisložkové modely mohou počítat potenciál k dálkovému transportu

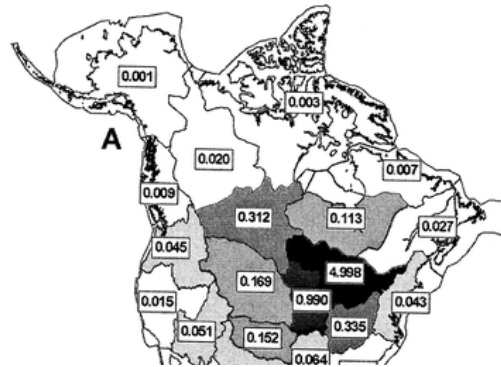
Relativní velikost každého indikátoru umožní rozdělení, srovnání a zařazení různých PBTs s ohledem na jejich LRT potenciál



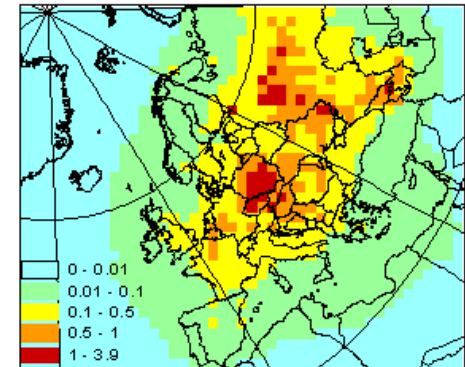
Regionální a globální modely PBTs osudu a transportu



**Spatially Unresolved
Box Models**



**Spatially Resolved
Box Models**



**Highly Resolved,
Meteorology-Based
Transport Models**



Vzrůst "realismu"

Vzrůst požadavků na data (emise, prostředí)

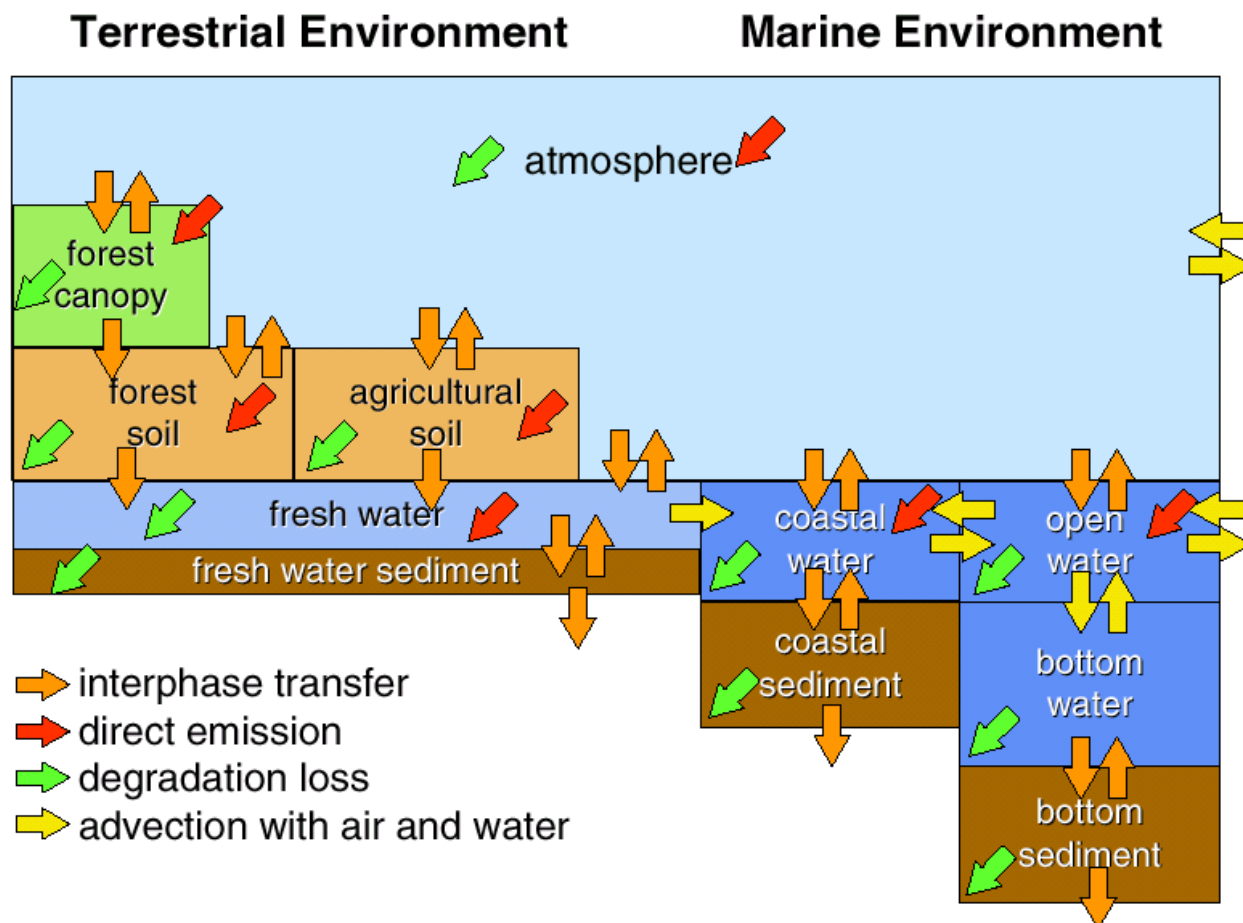


NE:

vzrůst spolehlivosti

vzrůst vyvratitelnosti nebo schopnost k hodnocení

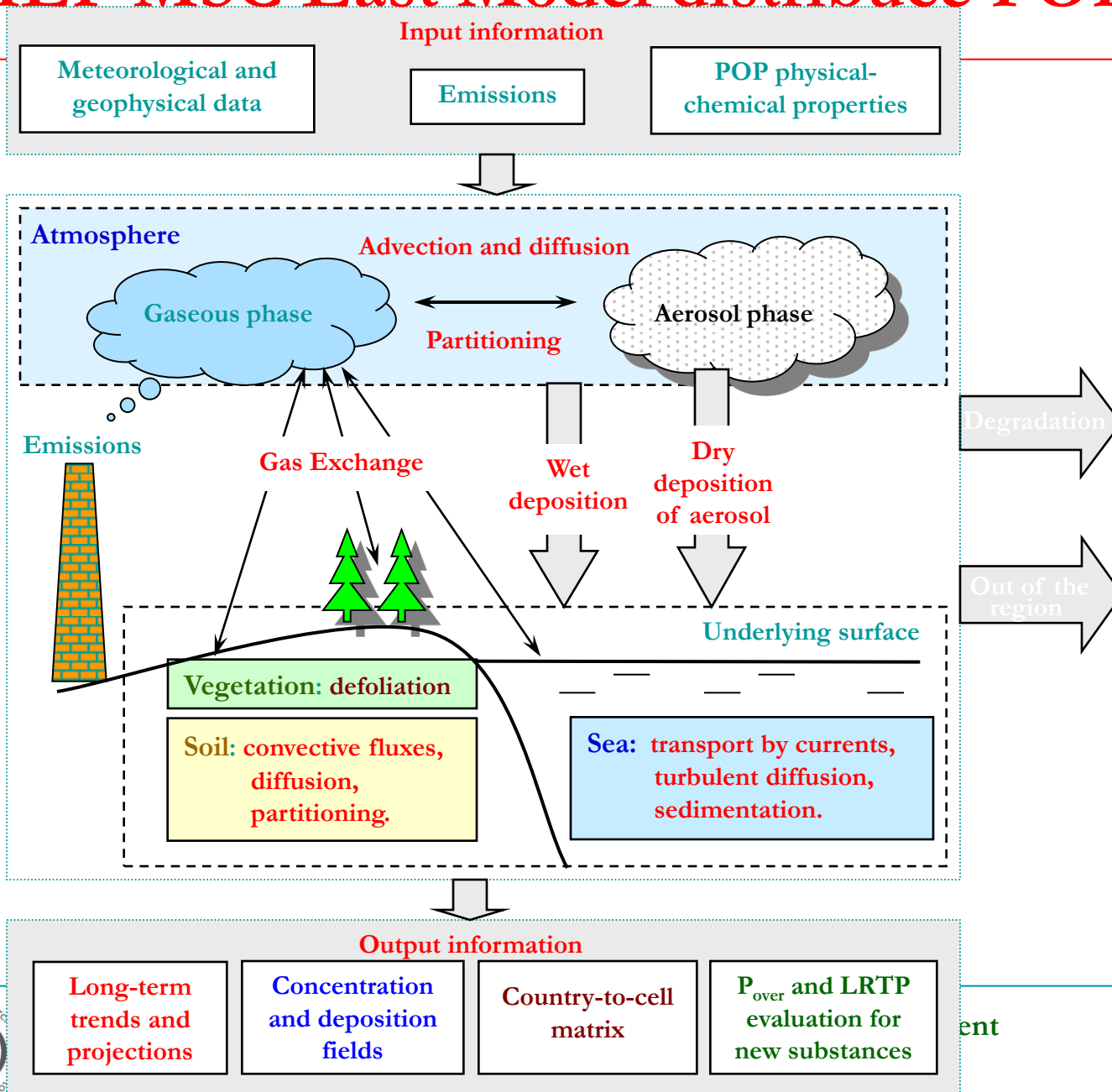
POPCYCLING-Baltic – schéma modelu



Schematic representation of the types of environmental compartments in the POPCYCLING-Baltic model and how they are connected by diffusive and advective transport terms. A chemical can be released into six types of compartments, and degradation can occur in all types of media.

POPCYCLING-Baltic, Technical Report – Appendix 1 to Executive Final Summary Report

EMEP MSC East Model distribute POPs



Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Cílem vytváření modelů osudu a transportu látek v prostředí je získat nástroj pro účinné předpovídání koncentrací těchto látek v jednotlivých složkách prostředí, při zachování jeho strukturních a dynamických charakteristik, ve vztahu k předpokládanému zdroji těchto látek.

Na základě hodnocení osudu, distribuce a procesů bioakumulace látek umožňují modelové systémy provádět odhady zdrojů expozice a potenciálních expozičních koncentrací.

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Kvantifikace expozice je jedním z pilířů pro hodnocení zdravotních a ekologických rizik a navazující řízení rizik.

Předpokladem pro správnost získaných výstupů z modelů je použití dostatečného množství relevantních informací pro vytvoření systému, který je dostatečně blízký objektivní realitě, a o vstupujícím množství a vlastnostech studované látky.

Modely pro odhady na úrovních: individuum → globální úroveň

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Základní rozdělení modelů:

1. Rozdělení dle velikosti

Globální	<i>Fugacitní model globální distribuce</i>	CFCs, HCHs
Regionální	<i>Fugacitní modely distribuce mezi oceány, státy</i>	PCBs, OCPs, PCDDs/Fs
Lokální	<i>Osud látek v ekosystémech (rybník, řeka); okolí zdroje</i>	PCBs, HCB

2. Rozdělení dle rovnováhy

Rovnovážné	<i>Statická rovnováha koncentrací ve složkách</i>
Nerovnovážné	<i>Koncentrace se v čase mění</i>

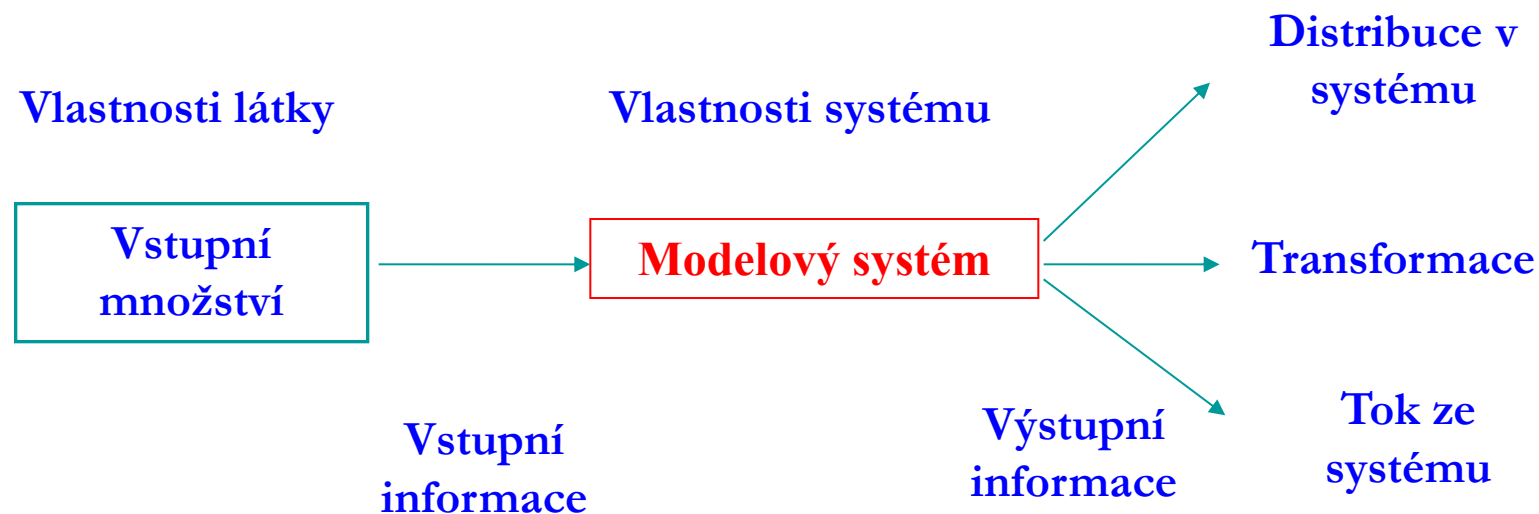
Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Základní rozdělení modelů:

3. Rozdělení dle složek prostředí

Biotické	<i>Bioakumulace</i>
Abiotické	<i>Studium chování v abiotických složkách prostředí</i>

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí



Cíl prováděného odhadu

- ↪ Jaké jsou koncentrace v jednotlivých složkách prostředí?
- ↪ Jaké byly nebo jsou vstupy ze zdroje?
- ↪ Jak snížit vstupy pro dosažení poklesu na určitou koncentraci v prostředí?

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Přehled modelů

Modelování distribuce a osudu látek

Vodní prostředí

Modelování bioakumulace ve vodním prostředí

Toxikokinetické modely

Bioenergetické bioakumulační modely

Fyziologické toxikokinetické modely

Modely biomagnifikace

Terestrické prostředí

Modely pro osud a biodostupnost ve vzduchu

Modely pro osud a biodostupnost v půdě

Distribuce vzduch – rostliny

Modely pro vyšší úrovně trofických řetězců

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modelování distribuce a osudu látek

Kvantitativní odhad přechodů mezi složkami v čase a distribuce látek v různých složkách prostředí (hodnocení ve stacionárním stavu)

Vstupní informace zahrnují:

- ↪ Údaje o látce (zdroje, množství na vstupu, cesta vstupu,.....)
- ↪ Údaje o vlastnostech látky (fyzikální, chemické a environmentální vlastnosti) → chování látky při fyzikálně-chemických a biologických procesech
- ↪ Údaje o systému - modelové prostředí (fyzikální a chemické vlastnosti, charakteristika biotické složky)

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modelování distribuce a osudu látek

Dílčí složky vodního prostředí:

Voda

Suspendované částice ve vodním sloupci

Sediment

Biota

- ↪ Distribuce a osud hydrofobních látek je závislý zejména na zdroji, transportu a transformaci organického uhlíku (sorbent)
- ↪ Distribuce látek mezi pevnou a vodnou fází
- ↪ Osud méně hydrofobních látek, rozpustných ve vodě, je ovlivňován procesy jako je biodegradace, hydrolýza a fotolýza

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modelování bioakumulace ve vodním prostředí

- ↪ Umožňují predikovat koncentrace v biotě na základě koncentrací ve vodě, suspendovaných částicích a sedimentu
- ↪ Využívány jsou biokoncentrační modely a biota – sediment akumulární modely – **jednoduché rozdělovací modely**
- ↪ Složitější alternativu představují **toxikokinetické modely**

Toxikokinetické modely

- ↪ **Popisují bioakumulaci, distribuci a metabolismus látek v organismu**
- ↪ **Zahrnují spektrum rychlostních konstant (příjem, eliminace, metabolická transformace)**
- ↪ **Bioakumulace je výsledkem rychlosti příjmu z prostředí (různé cesty) a eliminace (metabolická transformace, vyloučení, reprodukce....)**

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Toxikokinetické modely

- ↪ Zahrnují možnost odhadu i procesu biomagnifikace
- ↪ Vhodné pro odhad bioakumulace látek s K_{ow} 2 – 8,5 a látek, které jsou v organismu metabolizovány
- ↪ Pro látky s K_{ow} 2 – 5 vykazují shodné výsledky jako rozdělovací modely (BCF, BAF)

Bioenergentické bioakumulační modely

- ↪ Oproti toxikokinetickým modelům zahrnují fyziologické charakteristiky organismu (morfologie žáber) a podíly vodné, lipidické a nelipidické frakce těla organismu (ryby, ptáci, mořští savci)
- ↪ Odhady sezónních fluktuací bioakumulace OCs v rybách v závislosti na obsahu tuku
- ↪ Přenos OCs z matky na potomka při procesu kojení

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Fyziologické toxikokinetické modely

- ↪ Umožňují provádět odhady distribuce a bioakumulace látek v jednotlivých orgánech
- ↪ Vhodný nástroj pro hodnocení látek, které se absorbují do určitých orgánů (metabolická transformace)
- ↪ Vhodné pro hodnocení OCs, které mají nízké K_{ow} a jsou rychle eliminovány či metabolizovány
- ↪ Vyžadují specifické parametry jako je průtok krve, velikosti jednotlivých orgánů, rozdělovací koeficienty krevní tkáň - orgán

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Biomagnifikační modely

- ↙ Umožňují provádět odhady bioakumulace na základě trofických vztahů v potravních řetězcích
- ↙ Při odhadu jsou využívány rychlostní konstanty pro příjem z vody, příjem z potravy, vylučování žábry, přenos při reprodukci, exkrementy, ředění v důsledku růstu na základě hmotnosti, obsahu tuku a K_{ow}
- ↙ Vliv sezónní a věkové variability vybraných parametrů
- ↙ Specifické parametry jako rozdělovací koeficient voda – řasy ($\log K_{ow}$, obsah tuku)

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modely pro terestrické prostředí

Méně rozvinuté než pro vodní prostředí

Složky prostředí

- ↙ Vzduch
- ↙ Půda
- ↙ Vegetace
- ↙ Živočichové

Přednostní studium dílčích přechodů mezi složkami než kombinace všech procesů

CemoS (Chemical Exposure Modeling System)

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modely pro osud a biodostupnost ve vzduchu

- ↪ OCs vstupují do atmosféry v důsledku spalovacích procesů a volatilizace z nejrůznějších povrchů (kontinuální, diskontinuální)
- ↪ Distribuce látek mezi plynnou a pevnou fází
- ↪ Dynamická proměna koncentrací v důsledku proudění vzdušných mas a změn teploty
- ↪ Odstraňování z atmosféry probíhá v důsledku záhytu vegetací, suchou a mokrou depozicí (PCDDs/Fs, PCBs) → vstup do dalších složek prostředí

Atmospheric transport-and-deposition models

Photochemical Oxidant Acid Deposition Models

Long-range transport models

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modely pro osud a biodostupnost v půdě

- ↪ Ústřední roli pro osud OCs hraje obsah organického uhlíku
- ↪ Vstupy do půdy zahrnují přechody z atmosféry, plánované aplikace, nepřímé aplikace (kontaminace v důsledku použití odpadních kalů)
- ↪ Transformační procesy zahrnují zejména biodegradaci a hydrolyzu (fotolýza jen ve svrchní vrstvě)
- ↪ Volatilizace OCs z půdy je určována vlastnostmi látky (tenze par, K_{oc}) a vlastnostmi půdního prostředí (půdní typ a druh, vlhkost, teplota)
- ↪ Vytěkání látek s nízkou hodnotou Henryho konstanty (HLC) je určující hraniční vrstva vzduchu a evaporace (dobře rozpustné ve vodě), pro látky s vysokou HLC je rozhodující půda
- ↪ Transport v půdním prostředí je určen pohybem půdní vody
- ↪ Dále povrchovým odnosem půdních částic (vodní a větrná eroze)

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modely pro osud a biodostupnost v půdě

- ↙ OCs (méně lipofilní) mohou dále vstupovat do kořenů rostlin (distribuce do jednotlivých orgánů)
- ↙ Vstup OCs z půdy do organismů a potravních řetězců (bioakumulace PCDDs/Fs v kuřatech)
- ↙ Vývoj modelů je omezen doposud na topickou úroveň

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Model distribuce vzduch - rostlina

- ↪ Významným faktorem pro přechod OCs do rostlin je vosková vrstva na povrchu listů (záchyt látek v plynné fázi i látek vázaných na částice) → transport do vnitřních pletiv či revolatilizace
- ↪ Rozhodujícím pro příjem je vedle vlastností látek i fyziologie rostlin a doba expozice
- ↪ Přejchod z rostlin do dalších složek prostředí (půda, potravní řetězec)
- ↪ Pro kvantifikaci odhadů přechodu OCs ze vzduchu do rostlin byly vyvinuty biokoncentrační faktory (BCF) a modely vstupu látek v důsledku depozice částic na povrch listů
- ↪ Přechodové koeficienty do jedlých částí rostlin pro PCDDs/Fs a další lipofilní látky jsou odhadovány na úrovni TEF < 0,001

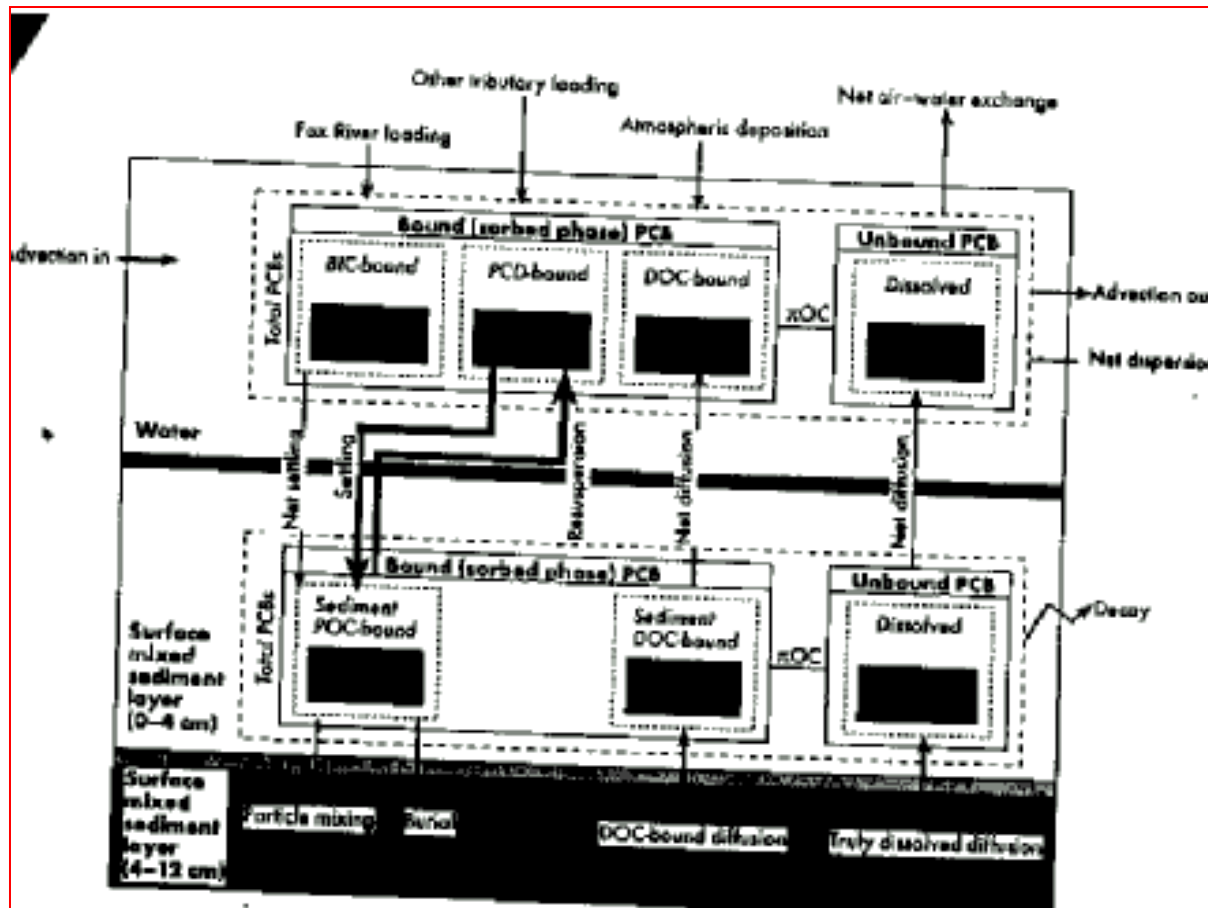
Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Modely pro vyšší úrovně trofických řetězců

- ↪ Modelovým příkladem je kontaminace kravského mléka OCs
- ↪ Vstupy pro OCs zahrnují kontaminace krmiva z atmosféry, při skladování a požití půdních částic
- ↪ Pro dioxiny byly provedeny odhady přechodových koeficientů pastva – mléko (3,5 pro 2,3,7,8-TCDD až 0,1 pro OCDD)
- ↪ Pro hodnocení bioakumulace jsou doporučovány fyziologické toxikokinetické modely

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Příklad koncepčního schématu modelu



Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Název modelu	Reference	Média	Látky	Vstupní data	Typ modelu
Level I	D. Mackay (1991)	Vzduch, voda, půda, sediment, suspendovaný sediment, ryby, aerosoly		Vlastnosti látek a prostředí, emise	Regionální
Level II	D. Mackay (1991)			Vlastnosti látek a prostředí, emise	Regionální
Level III	D. Mackay (2001)			Vlastnosti látek a prostředí, emise	Regionální
CalTox	T. McKone (1993)	Vzduch, voda, sediment, 3 půdní vrstvy, vegetace			Regionální
ChemCAN	CEMC, Kanada	Vzduch, sladká voda, sediment, ryby, půda, vegetace, pobřežní vody		Regionální data, vlastnosti látek, emisní data	Regionální pro Kanadu, (24 regionů) Level III model

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Název modelu	Reference	Média	Látky	Vstupní data	Typ modelu
Soil Model	A. Di Guardo et al. (1994)	Různé typy půd, vzduch	Pesticidy	Vlastnosti látek a půd, dávka	Reakce a degradace látek v půdě
TaPL3	A. Beyer et al. (2000)	Vzduch, voda, půda, sediment		Vlastnosti látek a prostředí	
EVN-BETR	K. Jones, A. Sweetman, Velká Británie	Vzduch, vegetace, půda, povrchové vody, sediment, pobřežní vody	PCBs, PAHs, PCDD/Fs, PBDEs, OCs	Environmentální charakteristika Evropy, vlastnosti látek, kontaminace	Pro celý evropský kontinent (54 regionů)
ELPOS	M. Matthies, Německo	Vzduch, voda	65 pesticidů, 21 POPs, 23 prům. chemikálií		Level III vícesložkový model
HYSPLIT 4	P. Bartlett, USA	Atmosféra	POPs, HCB, PCBs, dioxiny	Meteorologická data, vlastnosti látek	Model atmosférického transportu
ChemRange	M. Scheringer (1996)	Půda, povrch oceánů, troposféra	Nepolární organické látky, těžké kovy	Vlastnosti látek a prostředí	Globální model
MSCE-POP	Viktor Shatalov, MSC-E	Atmosféra, půda, mořská voda, vegetace, sediment	PAHs, HCHs, PCBs, HCB, PCDD/Fs	Fyz-chem.vlastnosti, meteorologická data, geofyzikální data, emise	Regionální a hemisferický model

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Nejistoty modelových odhadů

- ↪ Analýza nejistot – součást modelových odhadů
- ↪ Jaká je únosná míra nejistoty?
- ↪ *Screening x detailní studie*
- ↪ *Osud v jedné komponentě x více komponent*

Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Nejistoty modelových odhadů

- ↪ **Vstupní data** – *kvantifikace emisí a jejich prostorově-časová charakterizace*
- ↪ **Fyzikálně-chemická data** – *omezené zdroje informací (validita údajů)*
- ↪ **Data o transformaci v prostředí** – *údaje o rychlosti transformací (místně specifické podmínky), obecná znalost dějů (př. nepřímá fotolýza)*
- ↪ **Data o procesech** – *znalost rozdělovacích koeficientů (sníh – okolí, atmosféra – rostlina,...)*
- ↪ **Data o prostředí** – *údaje o fyzikálních a chemických vlastnostech prostředí (dynamika parametrů)*
- ↪ **Hodnocení pro komplexní směsi (odpady)** – *heterogenita vlastností (nutné provádět extrapolace z typického zástupce ve směsi)*
- ↪ **Validace výstupů z modelů** – *cross-validace (kalibrační data), srovnání s objektivní realitou*

All models are wrong...some are useful



Solution of pollution is not dilution