



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(10)

Environmentální abiotické rovnováhy

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

(10) Environmentální abiotické rovnováhy

Abiotické environmentální rovnováhy

Rovnováha vzduch-voda, těkání, Henryho zákon

Sorpce

Rovnováha vzduch-aerosol

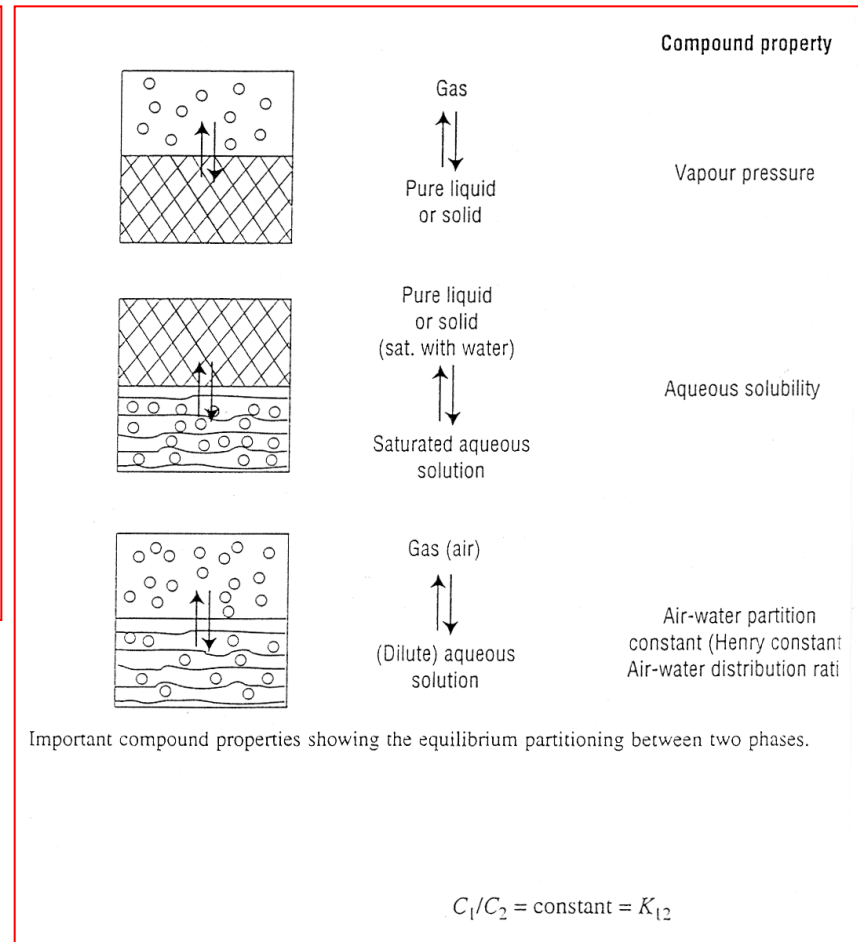
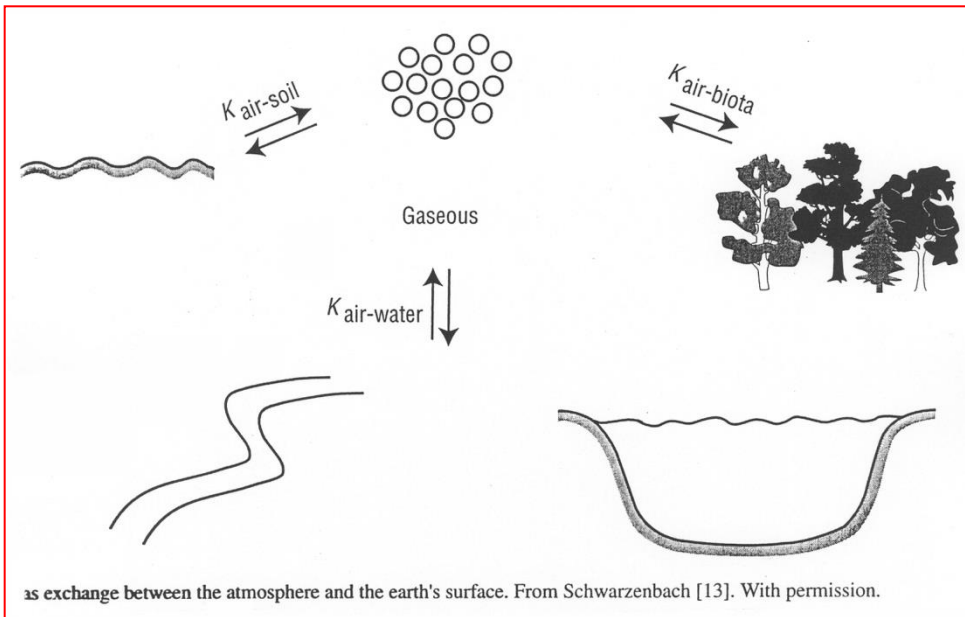
Rovnováha vzduch-půda

Rovnováha vzduch-biota

Rozdělovací koeficient n-oktanol-vzduch

Rovnováha voda-tuhá fáze (sediment, suspendované sedimenty, půda)

Rovnováhy mezi složkami prostředí



Rovnováha vzduch – voda

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

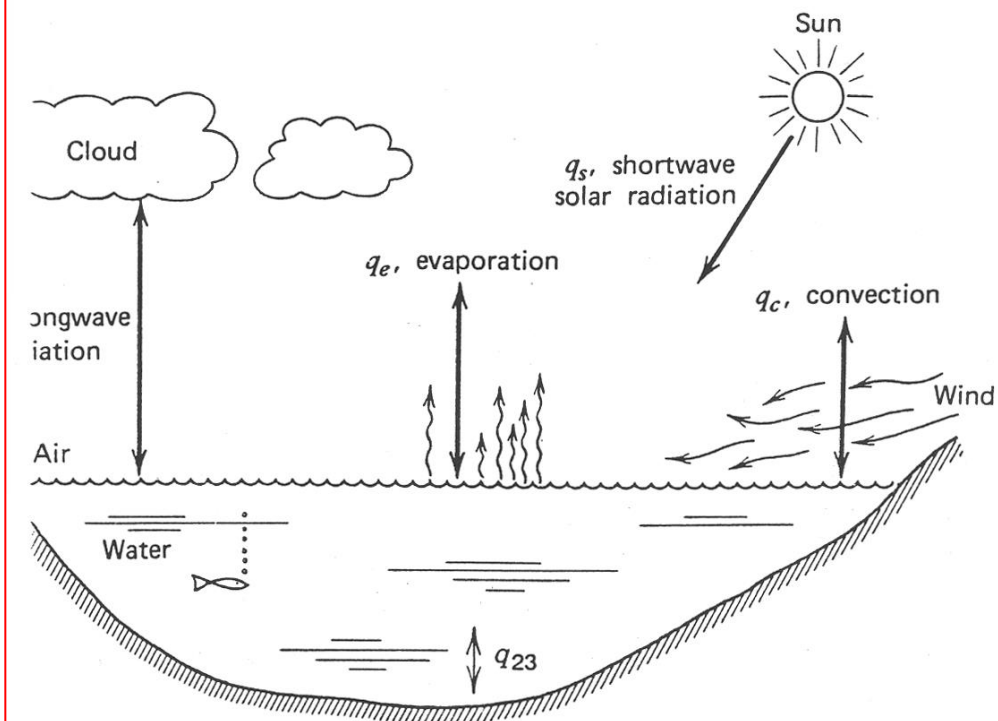
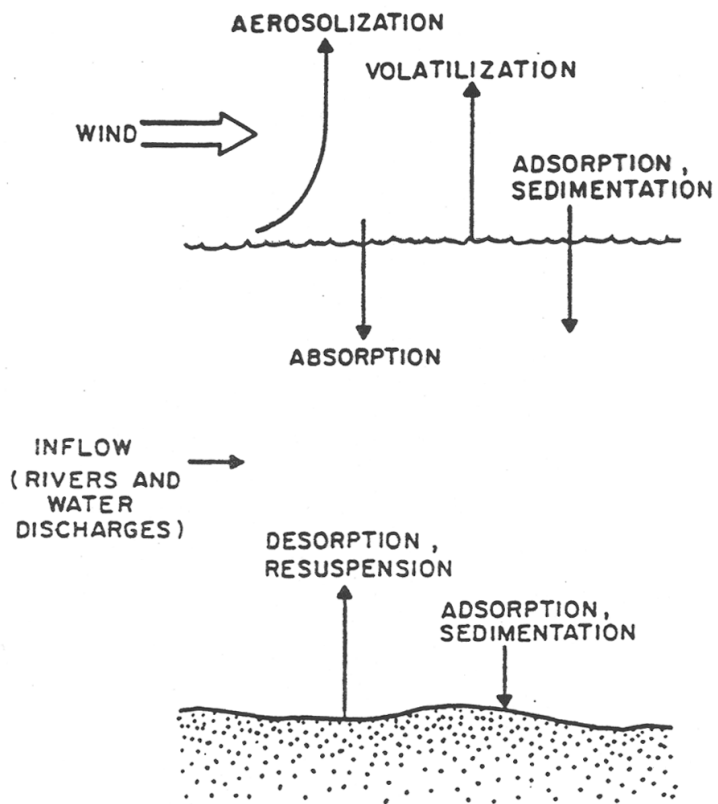
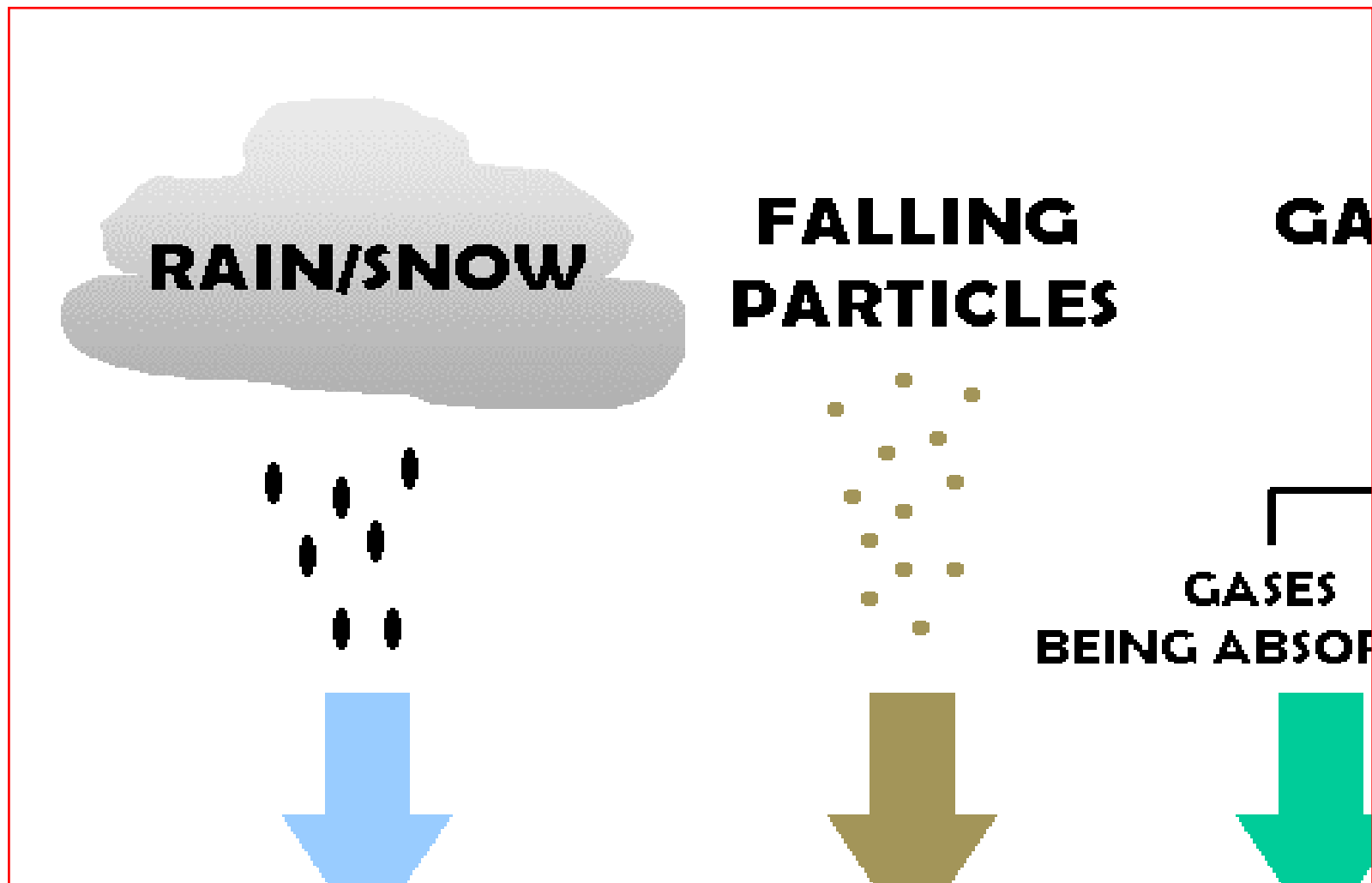


Figure 4.3-1. Heat and energy transfers at the air–water interface.

Výměnné procesy vzduch - voda



Rovnováha vzduch – voda

Distribuce látek mezi plynnou fází (atmosféra) a vodní fází (hydrosféra) – jeden z klíčových procesů ovlivňujících transport látek v prostředí.

Proces těkání a absorpce – rovnovážné systémy.

Těkání – cesta z vody do atmosféry - hlavní cesta pro polutanty s nízkou rozpustností a s nízkou polaritou, závisí k difuzi k/a od povrchu.

Rychlost těkání – R_V [$\text{mol.l}^{-1}.\text{hod}^{-1}$]:

$$R_V = dC_W / dt = k_{VW} * C_W$$

Koncentrace ve vodě [mol.l^{-1}]

Konstanta rychlosti těkání [hod^{-1}]

Rovnováha vzduch – voda

Systém: voda-vzduch, čas t , jednotkový průřez vody d (síla);
koncentrace látky A může být vyjádřena:

$$C_{At} = C_{A0} * e^{-K * t / d}$$

Koncentrace látky A
v čase $t = 0$

Celková rovnovážná konstanta
kapalinové výměny

$$K = K_H * K_1 * K_g / K_H * K_g + K_1$$

Když je děj 1. řádu, pak poločas života pro proces těkání
můžeme vyjádřit vztahem:

$$T_{1/2} = 0,693 * d / K$$

Těkání vybraných látek z vody

Látka	Poločas [h] (d = 1 m)
n-Oktan	5,55
Benzen	4,81
Toluen	5,18
o-Xylen	5,61
Naftalen	7,15
Bifenyl	7,52
DDT	73,90
Arochlor 1254	10,30
Hg	7,53

Platí pro málo rozpustné kontaminanty

Raoultův zákon

Uvažujme rovnovážný systém kapaliny a nasycené páry

$$\Delta G = \sum \mu_i * \Delta n_i = \mu_l * \Delta n_l + \mu_g * \Delta n_g = 0$$

uvažujme n_l je látkové množství vypařené a n_g látkové množství kondenzované, je zřejmé, že n_l závisí na koncentraci rozpouštědla a n_g závisí na počtu nárazů molekul na hladinu kapaliny tzn. parciálnímu tlaku par:

$$n_A = k_N * x_A \quad \text{a} \quad m_A = k_M * p_A$$

x_A = molový zlomek roztoku, p_A = parciální tlak

V rovnováze se stejné n vypaří jako kondenzuje

$$\begin{aligned} n_A &= m_A \\ k_1 x_A &= k_2 p_A \\ p_A &= k x_A \end{aligned}$$

Raoultův zákon

Pro čisté rozpouštědlo $x_a = 1 \rightarrow p_A = k = p_A^0 =$ parciální tlak nad čistým rozpouštědlem

$$p_A = p_A^0 * x_A$$

Uvažujme snížení parciálního tlaku po přidání rozpustné látky do čistého roztoku

$$\begin{aligned} p_1 &= p_A^0 & p_2 &= p_A^0 * x_A \\ p_2 - p_1 &= p_A^0 - p_A^0 * x_A \\ \Delta p &= p_A^0 * (1 - x_A) \\ \Delta p / p_A^0 &= x_B \end{aligned}$$

Raoultův zákon

Relativní snížení tlaku páry rozpouštědla nad roztokem je rovno molovému zlomku rozpuštěné látky.

Důsledek = hygroskopické vlastnosti tzn. nad koncentrovaným roztokem je parciální tlak nižší než rovnovážný → rozpouštědlo kondenzuje až do vyrovnání (vysoušení)

Henryho zákon

Za konstantní teploty platí Henryho zákon:

$$x_2 = k * p_2$$

Molární zlomek plynu v kapalně fázi (rozpustnost plynu v kapalinách) je přímo úměrný jeho parciálnímu tlaku nad kapalinou.

Parciálním tlakem složky plyné směsi se rozumí tlak, jenž by měla tato složka, kdyby celý objem vyplňovala pouze sama.

$$p_i = H_i * x_i$$

Kde:

p_i ... parciální tlak složky i v plyné fázi

x_i ... její molární zlomek ve fázi kapalně

H_i ... konstanta úměrnosti, Henryho konstanta, jejichž hodnota je pro uvažovanou soustavu a danou teplotu stálá

Henryho zákon

Obdoba Raoultova zákona pro rozpuštěný plyn.

Množství plynu rozpuštěného v kapalině je úměrné jeho parciálnímu tlaku nad ní.

Z odvození Raoultova zákona ($p_p = \text{plyn}$, $k = \text{kapalina}$):

$$p_p = k * x_p$$

$$x_p = k' * p_p$$

$$n_p/n = k' * p_p$$

$$n_p = n * k' * p_p$$

n_p je úměrné výchozímu V plynu

$$V_p = V * \lambda * p_p$$

$$c_p = \lambda * p_p$$

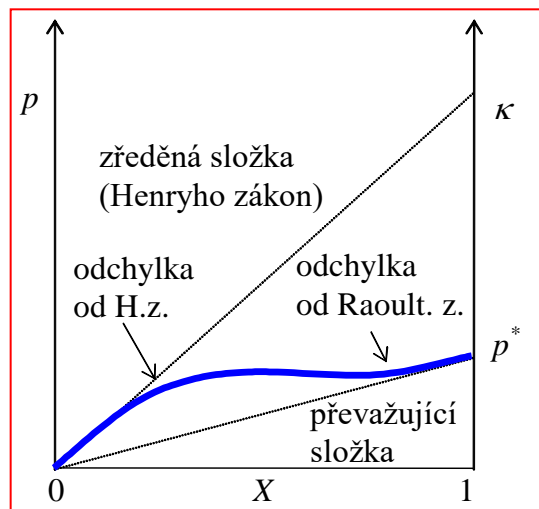
$\lambda =$ Bunsenův koeficient rozpustnosti

Koeficient rozpustnosti závislý na teplotě – s rostoucí teplotou množství rozpuštěného plynu klesá

Henryho zákon

Henryho konstanta se používá k posouzení možnosti přechodu látky z vodního prostředí do atmosféry.

Přechod chemických látek z vodního prostředí do atmosféry (těkavost) závisí jednak na fyzikálních a meteorologických parametrech (proudění, teplota, atmosférický tlak) a jednak na chemických vlastnostech kontaminantu.



Henryho zákon

Z Raoultova zákona plyne pro parciální tlak:

$$p_i = y_i * p = x_i * p_i^0$$

Kde:

p_i ... parciální tlak složky i v plynné fázi

p_i^0 ... tlak nasycených par čisté složky i v plynné fázi za uvažované teploty

y_i ... molární zlomek složky i ve fázi plynné

x_i ... její molární zlomek ve fázi kapalné

Dosazením do rovnice Henryho zákona dostaneme:

$$H_i = y_i * P / x_i$$

Henryho zákon

Látky mající **Henryho konstantu** větší než 10^{-3} jsou látky **těkavé**, látky s Henryho konstantou menší než 10^{-5} jsou látky **málo těkavé** - tyto látky jsou ve vodě dobře rozpustné s nízkým tlakem par a jejich přechod mezi hydrosférou a atmosférou je zanedbatelný.

Henryho zákon – poměr distribuce vzduch – voda

Pro **neutrální látky rozpuštěné v čisté vodě**, limitní zákon, jímž se řídí všechny rozpuštěné látky při mimořádně velkých zředěních:

$$H = p / C_w$$

P = parciální tlak, Pa

C_w = koncentrace látky ve vodě, mol.m⁻³

Henryho zákon – poměr distribuce vzduch – voda

Někdy je K_{AW} nazýván bezrozměrnou Henryho konstantou, H' .
Pokud vyjádříme koncentraci ve vzduchu v mol.l^{-1} , získáme bezrozměrnou **Henryho konstantu**:

$$K_{AW} = C_A / C_W = \text{rozdělovací koeficient vzduch - voda} = H / RT = H' [\text{mol.l}^{-1} / \text{mol.l}^{-1}]$$

H a H' mohou být odvozeny jedna z druhé aplikací zákonů pro ideální plyn pro konverzi tlaku v atmosféře na mol.l^{-1} vzduchu:

$$P_i = n_i * R * T / V$$

$$H' = H / (R * T)$$

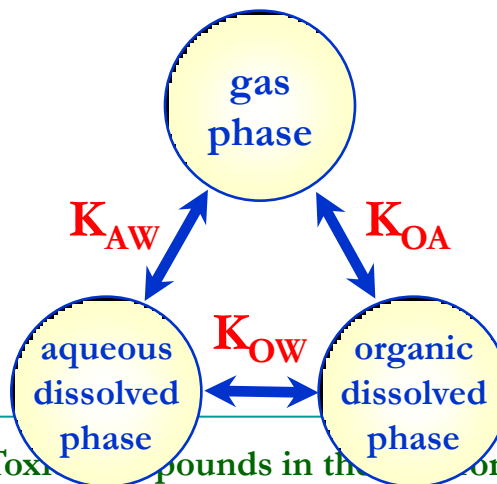
Získání Henryho konstanty

1. Výpočet z nasyceného tlaku par a rozpustnosti.

$$H = p^{\circ}_L/S^{\circ}_L \text{ or } p^{\circ}_s/S^{\circ}_s$$

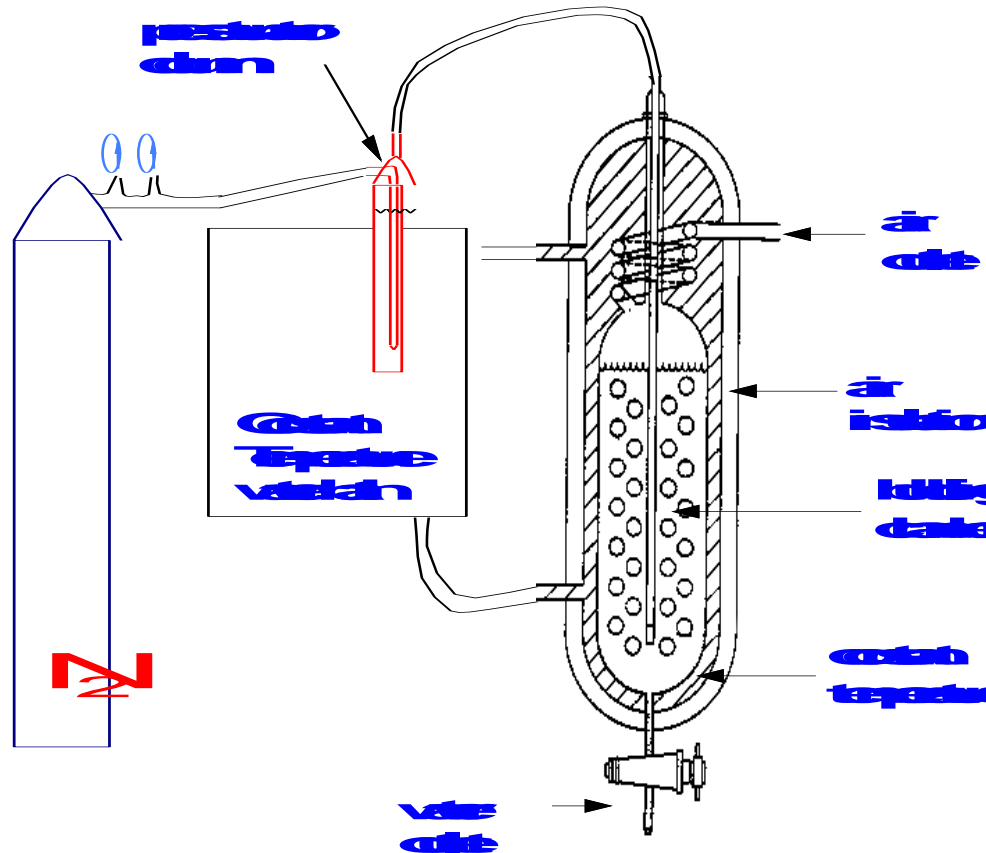
2. Výpočet z rozdělovacích koeficientů oktanol-voda (K_{OW}) a oktanol-vzduch (K_{OA}):

$$K_{AW} = K_{OW}/K_{OA}$$



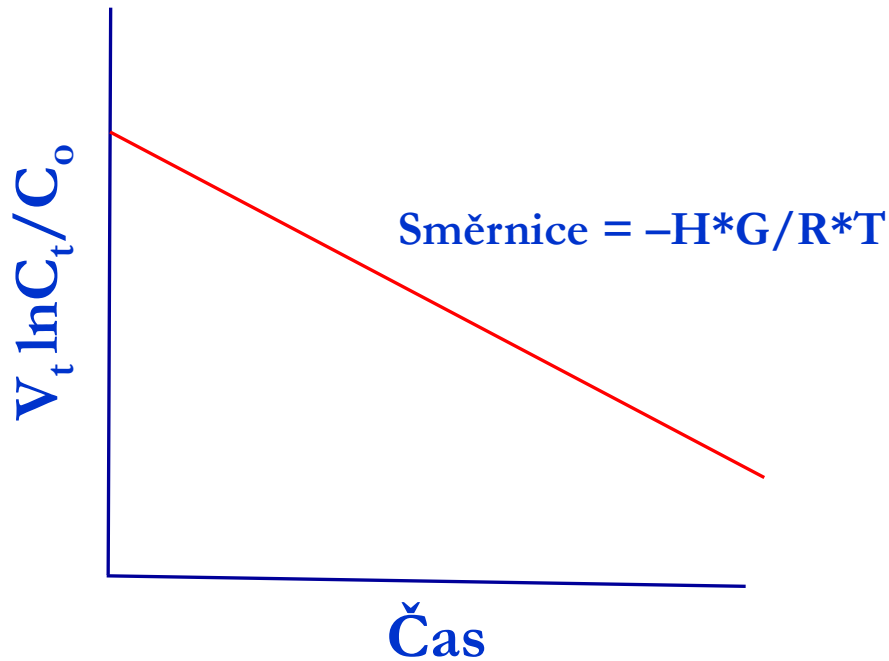
Získání Henryho konstanty

3. Přímé měření; běžnou metodou je bublinkové stripování



Vztah pro plynné stripování

$$V_t * \ln C_t / C_o = - (H * G / R * T)t$$



C_t a C_o - koncentrace
v roztoku v čase = t
a v čase = 0 [h]

G = tok plynu, [$m^3 h^{-1}$]

V_t = objem roztoku [m^3]
v čase = t

H = [$Pa m^3 mol^{-1}$]

L. Jantunen & T. Bidleman, Chemosphere 62: 1689-1696 (2006);

L. Sahsuvar et al., Atmos. Environ. 37: 983-992 (2003)

Teplotní závislosti pro tenzi par, rozpustnost a Henryho konstantu

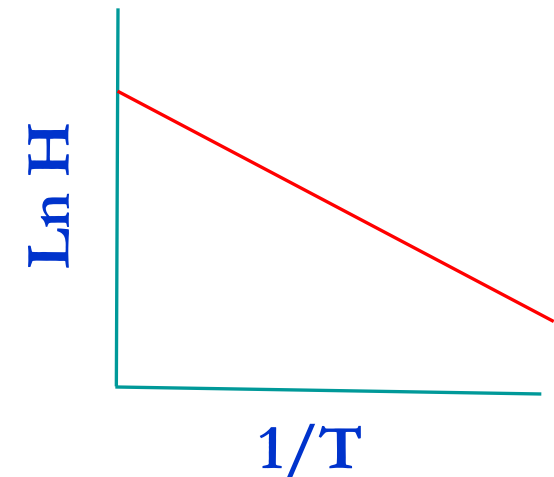
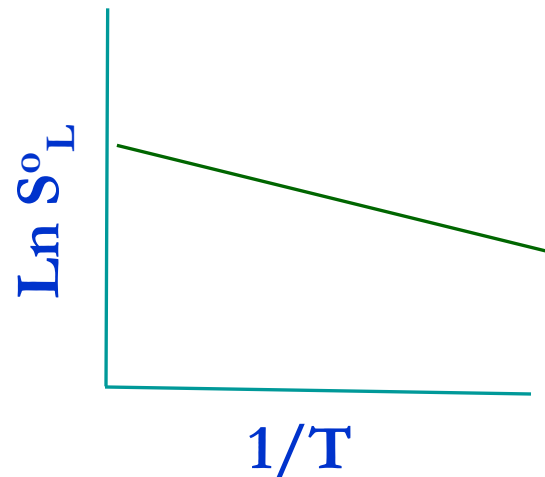
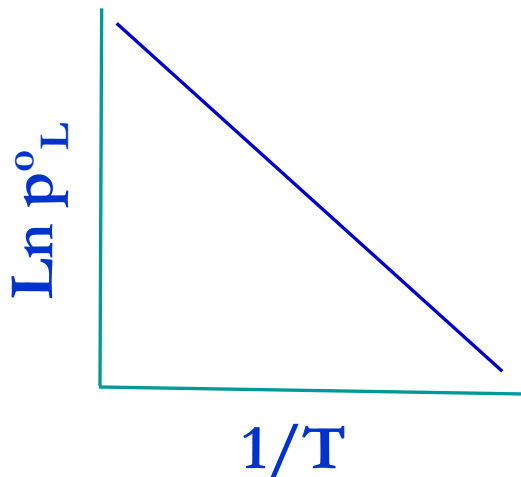
$$\ln p^{\circ}_L = -DH_{\text{vap}}/RT + b_{\text{vap}}$$

$$\ln S^{\circ}_L = -DH_{\text{sol}}/RT + b_{\text{sol}}$$

$$\ln H = -DH_{\text{hlc}}/RT + b_{\text{hlc}}$$

$$H = p^{\circ}_L/S^{\circ}_L$$

$$DH_{\text{hlc}} = DH_{\text{vap}} - DH_{\text{sol}}$$



Teplotní závislosti pro Henryho konstantu

- ↪ Henryho konstanta klesá s teplotou
- ↪ Za konstantního parciálního tlaku, jsou plyny více rozpustné při nižších teplotách

Rozpustnost kyslíku ve vodě, parciální tlak = 0.21 atm ($2,1 \cdot 10^4$ Pa)

Teplota [°C]	Rozpustnost [ml O ₂ l ⁻¹ vody]
5	8,90
15	7,05
25	5,77

Henryho zákon – poměr distribuce vzduch – voda

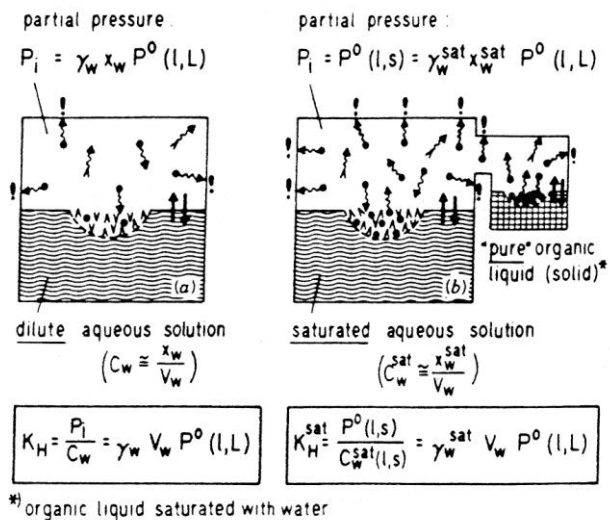


Figure 6.1 Equilibrium partitioning of a compound between a gas phase (air) and water. (a) System at dilute concentrations. (b) System at saturated concentrations.

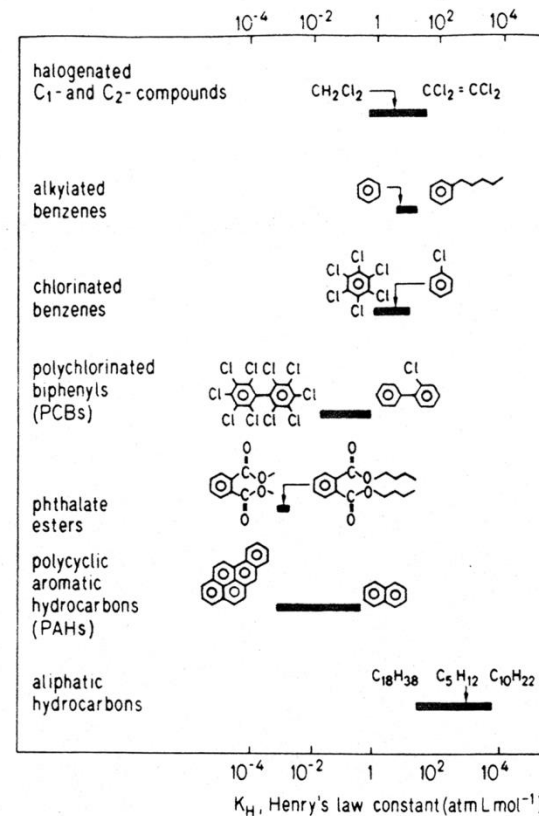


Figure 6.2 Ranges in Henry's Law constants (K_H) for some important classes of organic compounds

Rovnováha vzduch – voda; těkání/absorpce

Směr transportu závisí na koncentracích v ovzduší a vodě.

Když je koncentrace v ovzduší nižší než je rovnovážná koncentrace ve vodě, látka bude tékat z vodní fáze do plynné.

Pokud je koncentrace v ovzduší vyšší než rovnovážná koncentrace, vodní fáze bude absorbovat látku z plynné fáze.

Chemická látka difunduje z fáze s nejvyšší fugacitou do fáze s nejnižší fugacitou.

Na rozhraní jsou koncentrace v ovzduší a ve vodě v rovnováze a fugacity jsou si rovny.

Rychlost přenosu hmoty (těkáním nebo absorpcí plynu) je obvykle kvantifikována celkovým koeficientem přenosu hmoty (vyjádřeným v rozměrech rychlosti $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Rovnováha vzduch – voda; těkání/absorpce

Tok hmoty přes rozhraní je dán vztahem:

$$\begin{aligned} \text{VOLAT nebo ABSORB} &= \text{AREA}_{\text{W}} * K_{\text{W}} * (C_{\text{W}} - C_{\text{A}} / K_{\text{AW}}) = \\ &= \text{AREA}_{\text{W}} * K_{\text{A}} * (C_{\text{A}} - C_{\text{W}} * K_{\text{AW}}) \end{aligned}$$

kde:

VOLAT = rychlost odstraňování látky z vody těkáním [mol.s⁻¹]

ABSORB = rychlost odstraňování látky z ovzduší absorpcí [mol.s⁻¹]

AREA_W = plocha rozhraní vzduch-voda [m²]

K_W = celkový koeficient přenosu hmoty (založený na přenosu z vody) [m.s⁻¹]

K_A = celkový koeficient přenosu hmoty (založený na přenosu z ovzduší) [m.s⁻¹]

K_{AW} = bezrozměrná konstanta distribuce [m³.m⁻³]

C_W = koncentrace látky ve vodě [mol.m⁻³]

C_A = koncentrace látky ve vzduchu [mol.m⁻³]

Tok může být vyjádřen na základě jedné nebo druhé fáze.

Rychlost transportu k a od rozhraní je v obou fázích různá.

Rovnováha vzduch – voda; těkání/absorpce

Vyjádření K_A a K_W :

$$K_W = kaw_A * kaw_W / (kaw_A + kaw_W / K_{AW})$$

$$K_A = kaw_A * kaw_W / (kaw_A * K_{AW} + kaw_W)$$

Kde:

K_W = celkový koeficient přenosu hmoty (založený na přenosu z vody) [$m.s^{-1}$]

K_A = celkový koeficient přenosu hmoty (založený na přenosu z ovzduší) [$m.s^{-1}$]

kaw_A = parciální koeficient přenosu hmoty pro stranu z ovzduší k rozhraní vzduch – voda [$m.s^{-1}$]

kaw_W = parciální koeficient přenosu hmoty pro stranu z vody k rozhraní vzduch – voda [$m.s^{-1}$]

K_{AW} = bezrozměrná konstanta distribuce [$m^3.m^{-3}$]

$$K_{AW} = K_A / K_W$$

Parciální koeficienty přenosu hmoty jsou úměrné difuzním koeficientům látky v ovzduší a vodě a nepřímo úměrné síle filmu.

Rovnováha vzduch – voda; těkání/absorpce

Koeficienty molekulární difuze různých látek jsou mírně odlišné, dílčí koeficienty přenosu hmoty jsou přibližně stejné pro všechny látky.

Hodnoty závisí na turbulenci rozhraní, typické hodnoty se pohybují okolo 10^{-3} m.s^{-1} pro kaw_A a 10^{-5} m.s^{-1} pro kaw_W .

Jestliže je koncentrace v ovzduší zanedbatelná, převládá vytěkání.

Vytěkání může být vyjádřeno jako proces odstraňování látky z vody 1. řádu:

$$\text{VOLAT} = K_W * \text{AREA}_W * C_W = = kaw_A * kaw_W * \text{AREA}_W * C_W / (kaw_A + kaw_W / K_{AW})$$

Rovnováha vzduch – voda; těkání/absorpce

Rychlostní konstanta pro vytěkání:

$$k_{\text{volat}} = K_{\text{W}} * \text{AREA}_{\text{W}} / V_{\text{W}} = K_{\text{W}} / \text{DEPTH}_{\text{W}}$$

kde:

k_{volat} = rychlostní konstanta pseudo-prvního řádu pro vytěkání z vody [$\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$]

V_{W} = objem vodního kompartmentu [m^3]

DEPTH_{W} = hloubka vodního sloupce [m]

Různé látky s různou Henryho konstantou vytěkávají různými rychlostmi.

Pro malé hodnoty K_{AW} , doba života je nepřímo úměrná K_{AW} , pro větší hodnoty K_{AW} , látka těká maximální rychlostí a hodnoty poločasu života jsou menší a nezávislé na K_{AW} .

Výměna plynných POPs v systému vzduch - voda

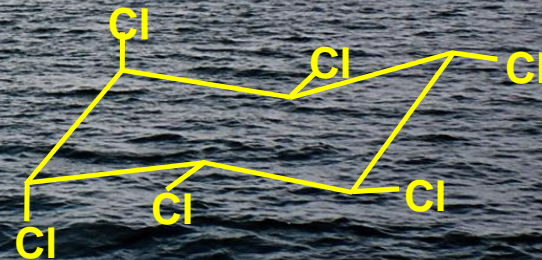
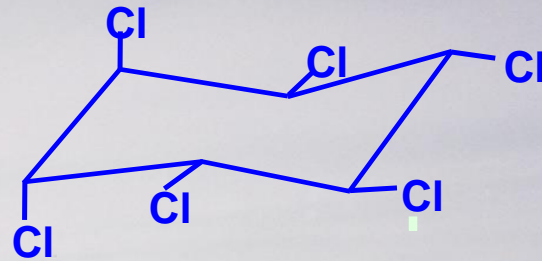
Proč ?

71% zemského povrchu tvoří voda. Řada látek se vyskytuje v plynné fázi (těkavé, polotěkavé). Vytěkávání z vylkých vodních ploch je důležitou cestou pro mnoho látek zvláště v případě oceánu a velkých jezer.

α -hexachlorcyklohexan (α -HCH)

Photo: Lake Superior

Liisa Jantunen, Environ. Canada



Konečné směry výměn

- ↪ Výměna plynů je dvoucestný proces
- ↪ Depozice (invasion) a těkání (evasion) probíhají simultánně
- ↪ Která cesta je dominantní (konečná výměna)?

Použitím naměřených C_W a C_A , vypočteme $(C_W / C_A)_{\text{meas}}$

Srovnáme C_W / C_A v rovnováze ($1 / K_{AW} = RT / H$)

Když $(C_W / C_A)_{\text{meas}} = 1 / K_{AW}$, nedochází k výměně (rovnováha)

Když $(C_W / C_A)_{\text{meas}}$ je $> 1 / K_{AW}$, dochází k vytěkávání

Když $(C_W / C_A)_{\text{meas}}$ je $< 1 / K_{AW}$, výsledkem je depozice

Výměna plynů – fugacitní přístup

- ↪ Fugacita (jednotka: Pa). Pro většinu environmentálních považujeme fugacitu za synonymní pojmu parciální tlak.
- ↪ Popisuje tendenci chemické látky k přechodu z jedné složky do druhé.
- ↪ Systémy v rovnováze mají stejné fugacity.
- ↪ Fugacita ve vzduchu:

$$f_A = (n / V) R * T = C_A * R * T \text{ (ideal gas law)}$$

- Fugacita ve vodě:

$$f_W = C_W * H \text{ (z } H = p / C_W)$$

kde C_A a C_W mají jednotky mol m⁻³

Fugacitní rozhodovací pravidla

$f_W / f_A > 1$: výsledkem je těkání

$f_W / f_A = 1$: rovnováha (nedochází k výměně)

$f_W / f_A < 1$: dochází k depozici

In the previous example, we assumed the same air and water temperature (22°C). What if the temperatures are different¹?

$$f_W / f_A = \frac{H}{C_A R T_A}$$

Henry's law constant at
water temperature

air temperature

1. See: Wania, F. et al., *Environ. Pollut.* 102: 3-23 (1998)

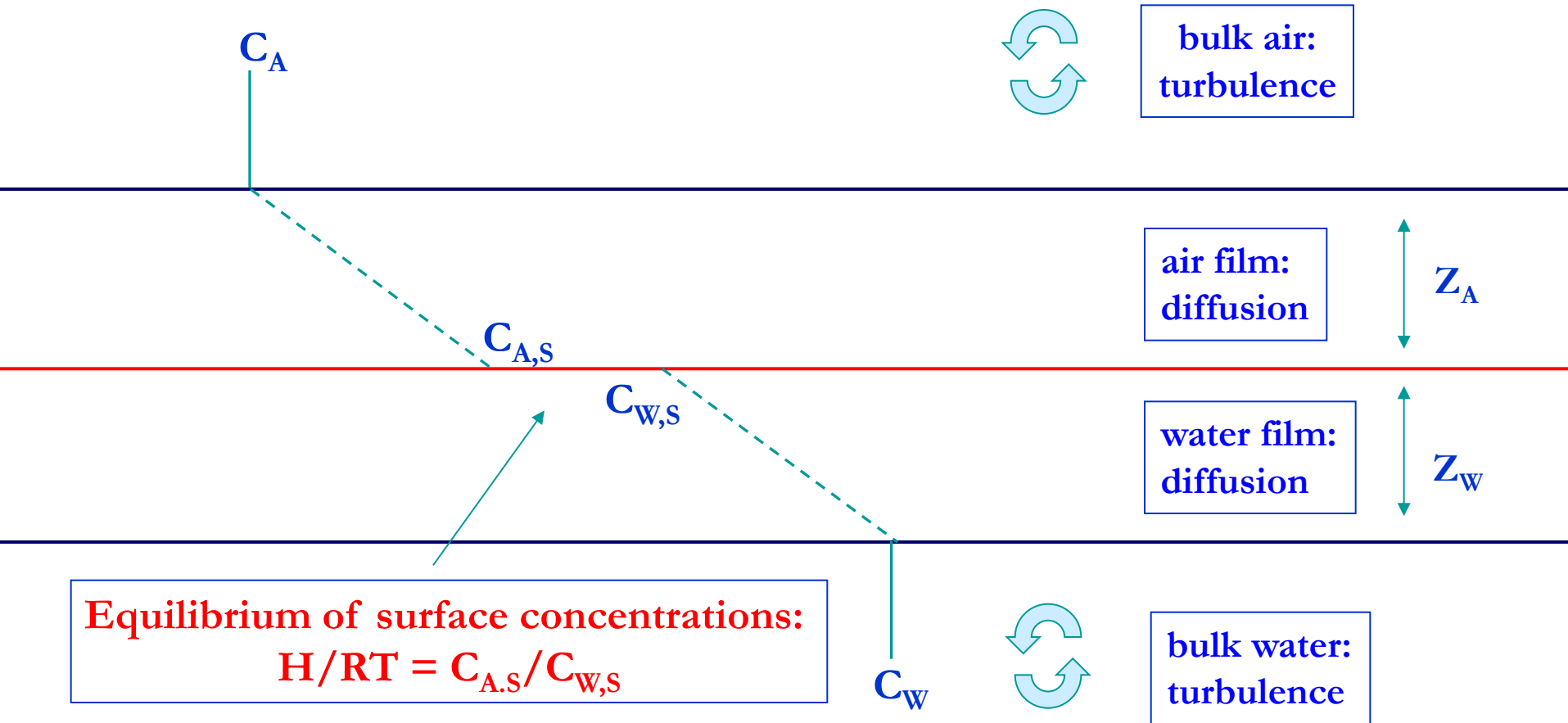
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Souhrn kroků pro výpočet směru výměny plynů

1. Změříme C_A a C_W . C_A je pouze plynná fáze a C_W je pouze rozpuštěná fáze (ne částice, ne koloidy).
2. Vypočteme H (a K_{AW}) pro danou látku pro teplotu vody.
3. Vypočteme $(C_W / C_A)_{\text{meas}}$
4. Srovnáme s $R * T / H = 1 / K_{AW}$.
 $(C_W / C_A)_{\text{meas}} = 1 / K_{AW}$: rovnováha
 $(C_W / C_A)_{\text{meas}} > 1 / K_{AW}$: vytěkávání
 $(C_A / C_W)_{\text{meas}} < 1 / K_{AW}$: depozice
5. Nebo vypočteme $f_W / f_A = C_W * H / C_A * R * T_A$
 $f_W / f_A = 1$: rovnováha
 $f_W / f_A > 1$: vytěkávání
 $f_W / f_A < 1$: depozice

„Two-Film Model“ rychlosti plynné výměny^{1,2}



1. Whitman, W. Chem. Metal Eng. 29, 146-150 (1923)
2. Liss, P., Slater, P. Nature 247: 181-184 (1974)

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

Difuze přes tenké filmy vzduchu a vody na rozhraní limituje rychlost výměny plynů

1. Fickův zákon: Tok = $k * dC / dZ$

Tok [$\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$] = koeficient přenosu hmoty * koncentrační gradient

Koncentrační gradienty se předpokládá, že jsou lineární

Tok přes vzduchový (plynný) film: $F_A = k_G * (C_A - C_{A,S})$

Tok přes vodní (kapalinový) film: $F_W = k_L * (C_{W,S} - C_W)$

Sorpce

Na rozhraní dvou fází se vytváří přechodná oblast zvaná mezifáze, ve které je koncentrace jednotlivých složek obecně jiná než uvnitř fází.

Rozdílné vlastnosti mezifází jsou podmíněny existencí **mezipovrchových sil**.

Dochází-li vlivem těchto sil ke zvětšování koncentrace některé složky vzhledem k její koncentraci uvnitř fáze, nazývá se takovéto hromadění **sorpce**.

Při styku plynů nebo roztoků s tuhou fází hovoříme o adsorpci.

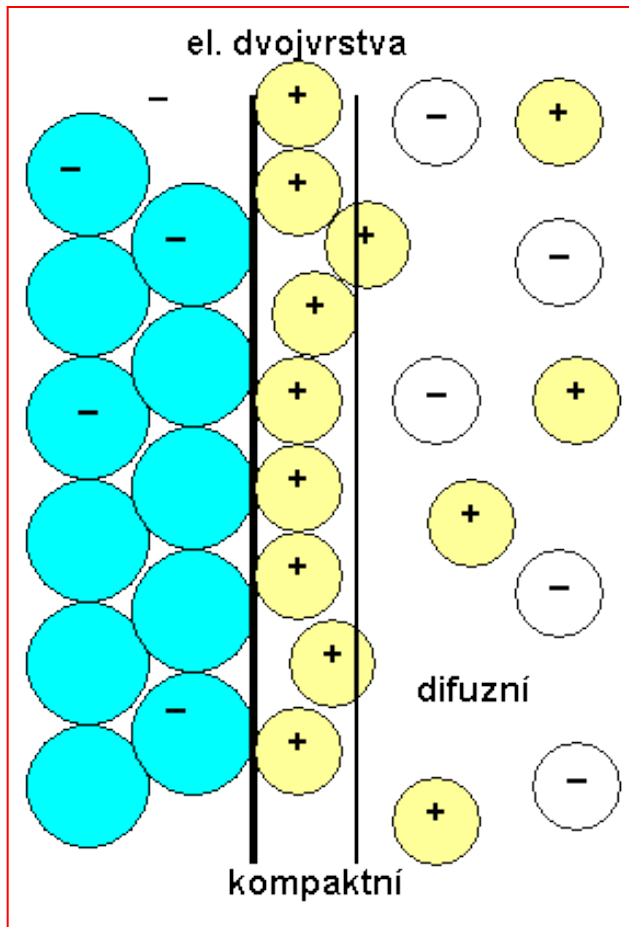
Sorpce

Látka, na jejímž povrchu dochází k adsorpci, se nazývá **adsorbent**, látka hromadící se v mezifázi je označována jako **adsorbát**.

Adsorpce se projevuje tím zřetelněji, **čím je větší relativní povrch tuhé fáze** (může být značně velký u látek pórovitých nebo jemně rozptýlených).

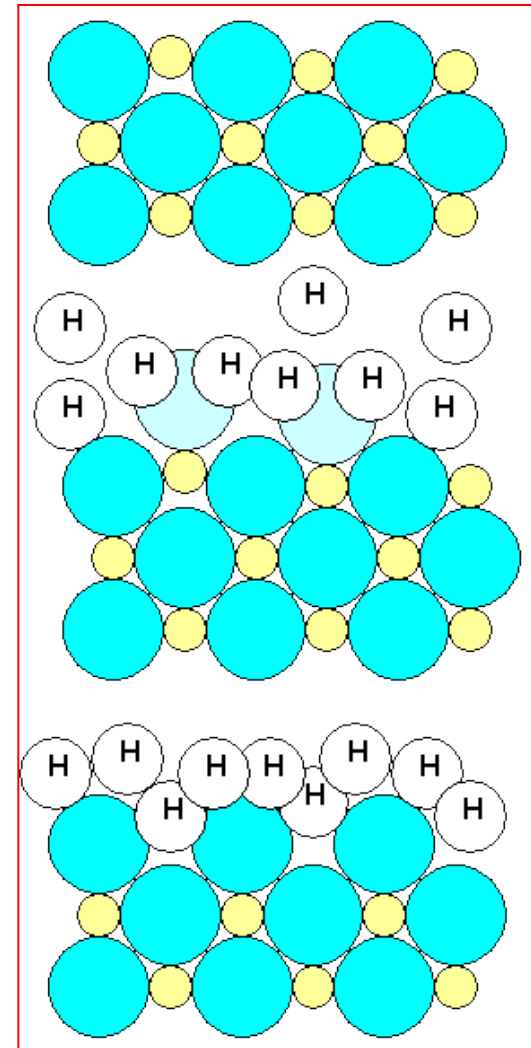
Množství adsorbované látky v mezifázi, připadající na jednotku povrchu, se mění podle povahy adsorbentu i adsorbátu a závisí na tlaku nebo koncentraci podle toho jedná-li se o adsorpci plynu nebo rozpuštěné látky.

Povrchy



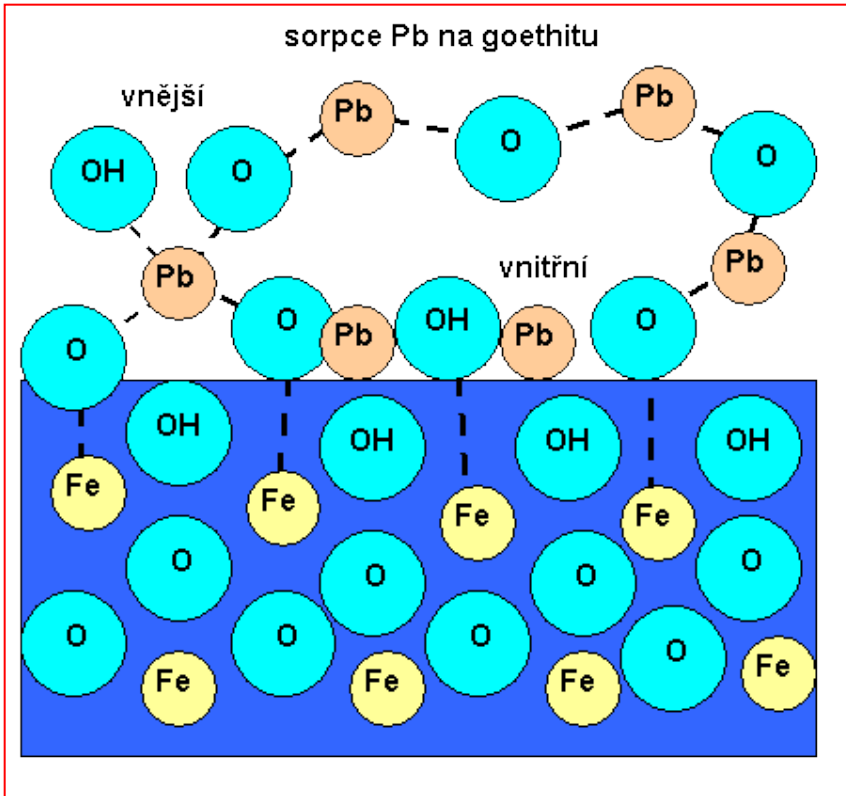
Elektrická dvojrstva

Iontová výměna

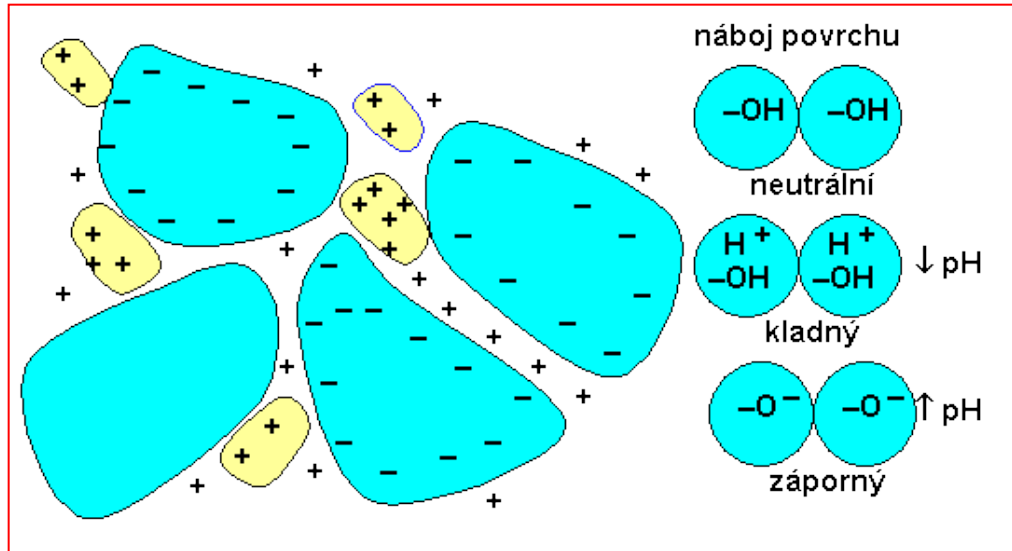


Povrchy

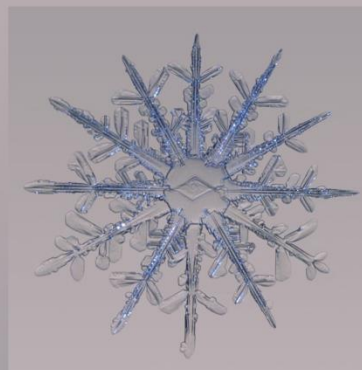
Sorpce



Koloidy



Povrchy



Sorpce

Podle povahy sil, kterými jsou poutány naadsorbované částice v mezifázi, rozlišujeme **dva různé druhy adsorpce**:

↳ **fyzikální** – způsobována silami podobnými van der Waalsovým mezimolekulárním silám, působícím mezi tuhým povrchem a molekulami adsorbátu:

- vazba poměrně slabá, reversibilní,
- vytváří se většinou více vrstev,
- adsorpční energie - 0,3 – 3 kJ.mol⁻¹,
- adsorpční rovnováha se ustavuje poměrně rychle,
- uplatňuje se hlavně u adsorpce plynů například na sorbentu jako je aktivní uhlí;

Sorpce

↪ **Chemickou** – příčinou jsou síly podstatně silnější srovnatelné se silami vedoucími ke vzniku chemických sloučenin:

- můžeme uvažovat o tvorbě povrchových sloučenin,
- vytváří se jedna vrstva,
- adsorpční energie – 40 – 400 kJ.mol⁻¹,
- při nízkých teplotách většinou ireversibilní, pro odstranění chemisorbovaného plynu z povrchu tuhé fáze, je nutné tuto látku zahřát na vyšší teplotu,
- při adsorpci iontů se mohou uplatnit i síly elektrostatické – elektroadsorpce.

Adsorpce nebývá jednoduchý proces – dochází ke kombinacím interakcí.

Adsorpční isotermy

Princip mobilní rovnováhy se projevuje i při dějích v mezifázi, současně s adsorpcí probíhá opačný děj – **desorpce** – tak dlouho, až se ustaví rovnováha.

Závislost naadsorbovaného množství dané látky na koncentraci této látky v roztoku (nebo na parciálním tlaku dané složky v plynné fázi) při konstantní teplotě se nazývá **adsorpční isoterma**.

Adsorpční isotermy

Langmuirova isoterma byla odvozena na základě modelu předpokládajícího úplnou rovnocennost všech adsorpčních center – vzhledem k nestejnorodosti skutečných povrchů pro četné případy silné adsorpce nevyhovuje – využívá se spíše empirická Freundlichova isoterma.

Adsorpční isotermy

Langmuirova isoterma (1916) – kvantitativní teorie adsorpce plynů
- předpoklady:

- ↪ na tuhém povrchu existuje zcela určitý počet adsorpčních center – za rovnováhy ustavené při libovolné teplotě a tlaku plynu je jistý podíl q těchto center obsazen adsorbovanými molekulami a podíl $1 - q$ je neobsazen,
- ↪ na každém centru může být zachycena jen jedna molekula adsorbátu,
- ↪ adsorpční teplo je stejné pro všechna centra a nezávisí na stupni pokrytí q ,
- ↪ mezi molekulami adsorbovanými na různých centrech nedochází k žádné interakci

Langmuirova isoterma

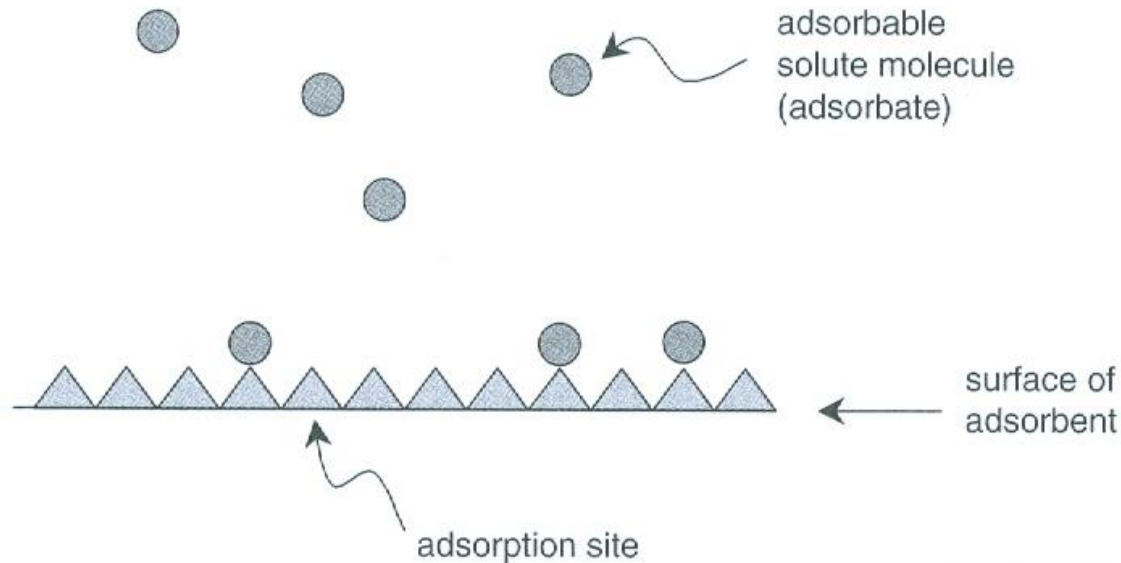


Fig. 14.8 The Langmuir adsorption process. The diagram shows that there are a limited number of sites on the surface, where adsorption can occur. Once these are completely occupied with adsorbate, no further sorption can occur.

Lagmuirova isoterma

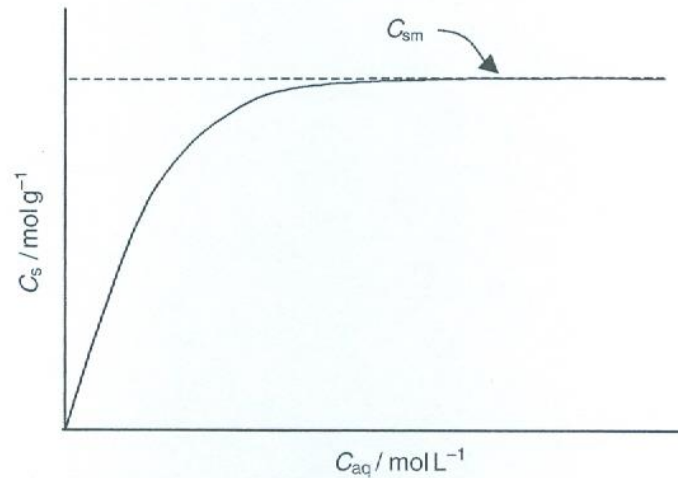


Fig. 14.9 A graphical representation of the Langmuir relation showing that adsorption continues to a maximum concentration (C_{sm}) on the solid surface. C_s and C_{aq} are the equilibrium concentrations of adsorbate on the solid and in solution, respectively.

$$\theta = k_a * p / (k_d + k_a) * p = b * p / (1 + b * p)$$
$$b = k_a / k_d - \text{adsorpční koeficient}$$

Adsorpční isotermy

Freundlichova isoterma

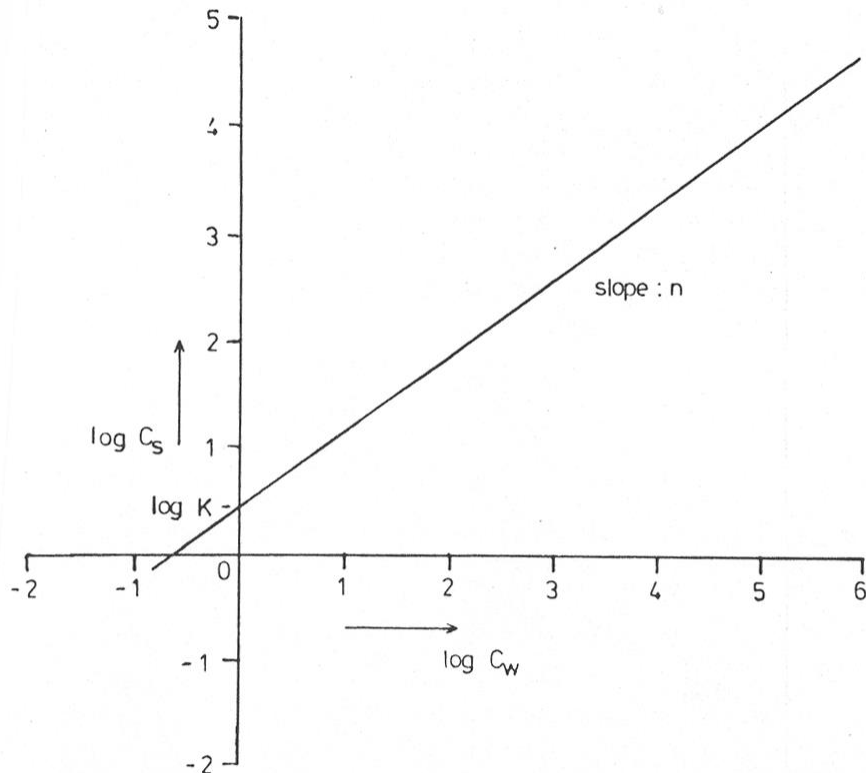
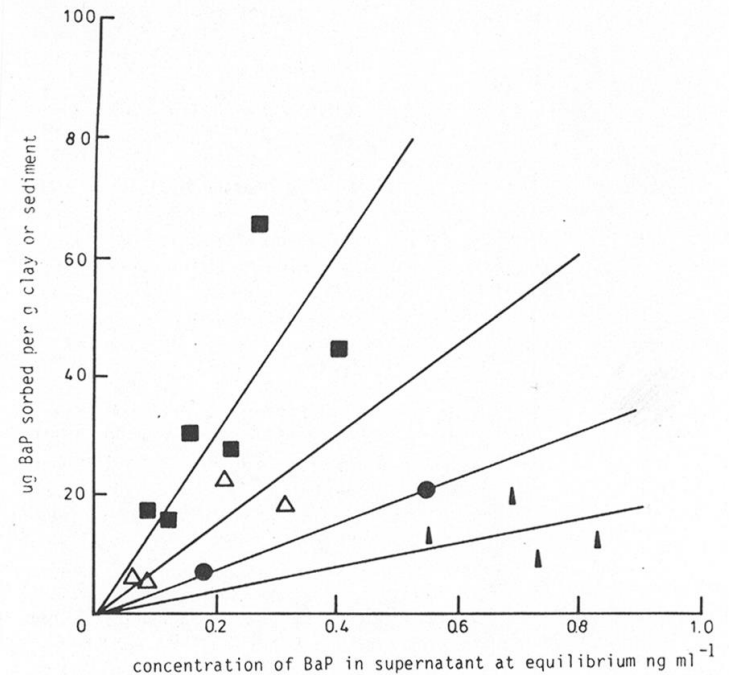


Figure 8. Typical Freundlich adsorption isotherm C_s = concentration on the adsorbent; C_w = concentration in the water; $0 < n \leq 1$. $C_s = K C_w^n$ or $\log C_s = n \log C_w + \log K$.



SORPTION ISOTHERMS OF BENZO(a)PYRENE

Figure 9. Sorption isotherms of benzo[a]pyrene [45].

Adsorpční isotermy

Freundlichova isoterma – nejlepší všeobecný popis

konstanta

$$q = K * p^{1/n}$$
$$C_s = K_d * (C_w)^n$$

n číslo větší 1

Poměr koncentrace látky ve vodné fázi C_w ke koncentraci na adsorbentu C_s v rovnováze:

$$\log C_s = \log K_d + n * \log C_w$$

Lipofilní sloučeniny – $n = 1$ (adsorbované množství je přímo úměrné C_w)

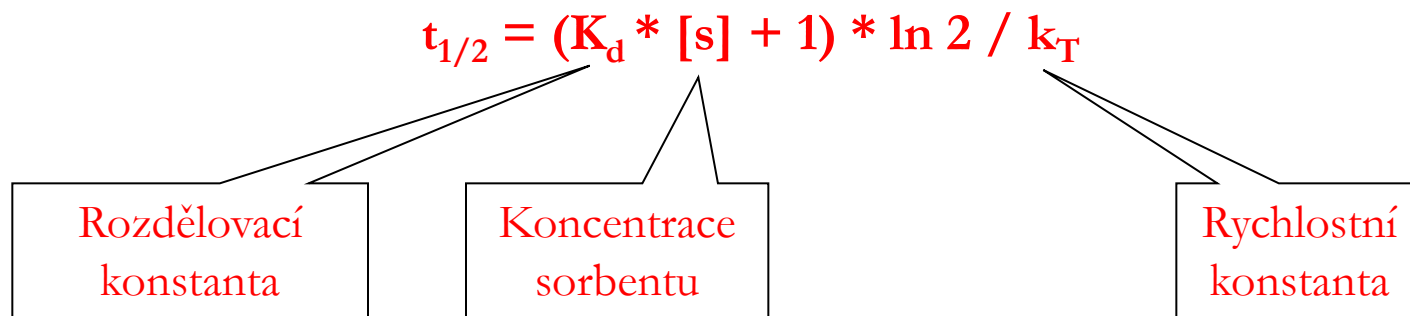
Adsorpční isotermy

Sorpce chemických látek z vody biotickými a abiotickými částicemi – pravděpodobně nejdůležitější proces ovlivňující transport, degradaci a biodostupnost (SED, S, B, A(S))

Sorpce – několik mechanismů – závisí na podstatě látky a adsorbentu:

- ↪ ionty, nerozpuštěné organické látky – iontová výměna, hydrofóbní vazba,
- ↪ sorpce málo rozpustných látek sedimenty a mikroorganismy – rychlý proces (hodiny), reversibilní,
- ↪ organické kationty – silná adsorpce, kumulace

Sorpce vede k delší době života nebo k vyššímu ustálenému stavu:



Komplexní povaha K_d

Predikce hodnot K_d pro jakoukoliv kombinaci organické sloučeniny a tuhé fáze může být složité, řadu případů je však možné jistým způsobem zjednodušit.

Příklad – sorpce látky jako je 4-chloranilín – sorbovaná fáze představuje kombinaci příspěvků řady různých sorbovaných forem – v tomto případě neutrální a nabitá forma látky.

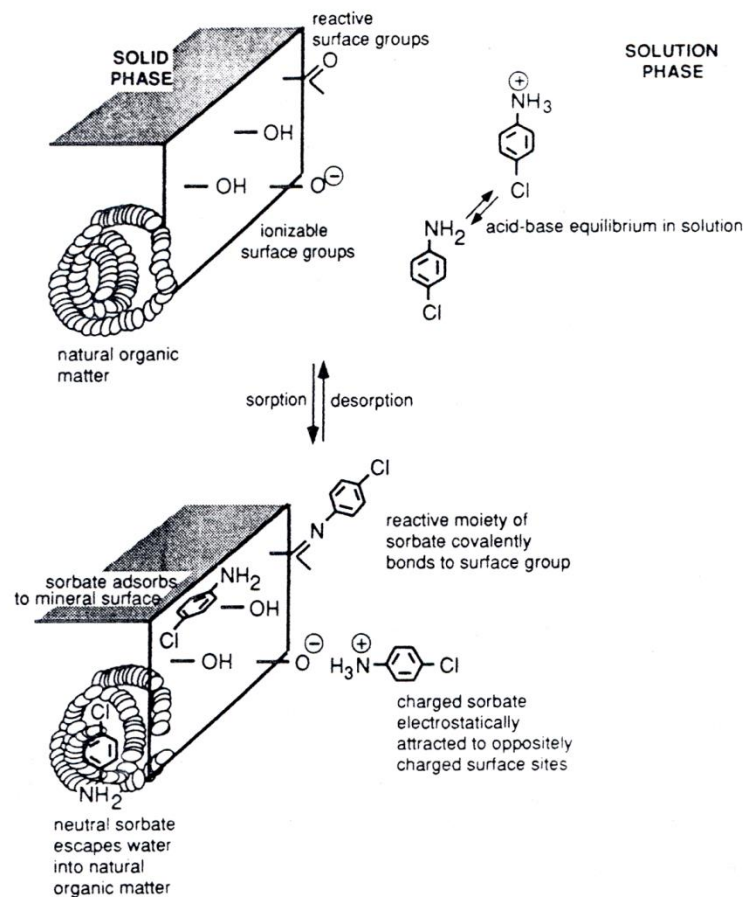


Figure 11.2 Some sorbent-sorbate interactions possibly controlling the association of a chemical with particles.

Komplexní povaha K_d

Distribuční poměr je v tomto případě:

$$K_d = \frac{(C_{om} * f_{om} + C_{min} * A + C_{ie} * \sigma_{ie} * A + C_{rxn} * \sigma_{rxn} * A)}{(C_{W,neutr} + C_{W,ion})}$$

kde:

C_{om} – koncentrace sorbátu asociovaná s přírodní organickou hmotou [mol.kg⁻¹ organické hmoty]

f_{om} – váha frakce tuhé fáze, která je v přírodní organické hmotě [kg organické hmoty.kg⁻¹ tuhé fáze]

C_{min} – koncentrace sorbátu asociovaná s minerálním povrchem [mol.m⁻²]

A – plocha minerálního povrchu na hmotu tuhé fáze [m².kg⁻¹ tuhé fáze]

C_{ie} – koncentrace ionizovaného sorbátu přitahovaného směrem k pozicím opačného náboje na povrchu tuhé fáze [mol.mol⁻¹ nabitého povrchu]

σ_{ie} – koncentrace vhodných nabitých míst na tuhém povrchu [mol nabitého povrchu.m⁻²]

C_{rxn} – koncentrace sorbátu vázaného reversibilně na tuhou fázi [mol.mol⁻¹ rxn míst]

σ_{rxn} – koncentrace reaktivních míst na tuhém povrchu [mol rxn míst.m⁻²]

$C_{W,neutr}$ – koncentrace nenabitě látky v roztoku [mol.l⁻¹]

$C_{W,ion}$ – koncentrace nabitě látky v roztoku [mol.l⁻¹]

Komplexní povaha K_d

Sorpce neutrální nepolární organické látky na přírodní organickou hmotu:

$$C_S \gg C_{om} * f_{om}$$

Pokud látka nemůže být ionizována (pyren..):

$$C_W = C_{W,neutr}$$

$$K_d = (C_{om} * f_{om}) / C_{W,neutr}$$

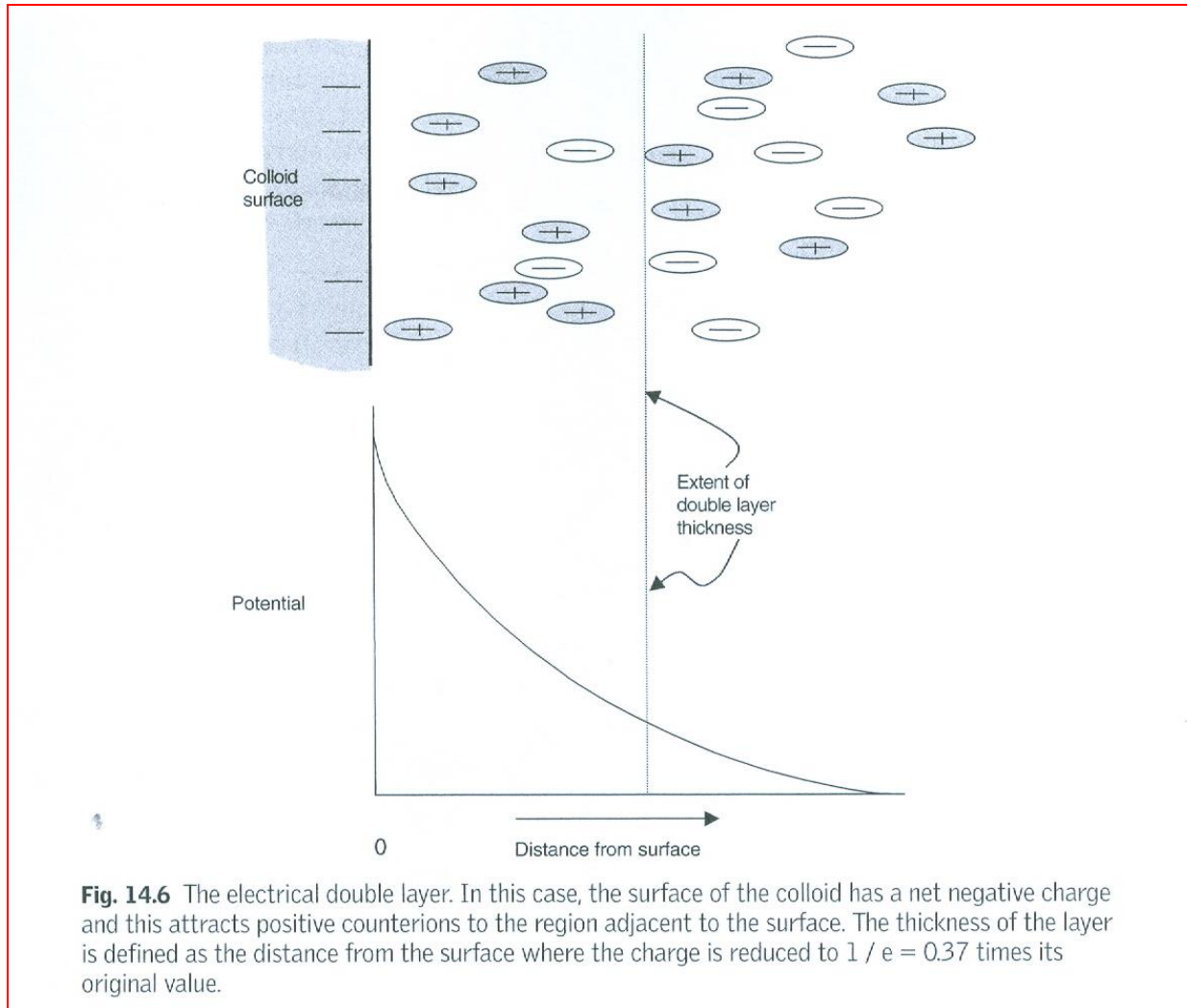
Rozdělovací koeficient organická hmota – voda (K_{om})

Sorpce neutrálních organických molekul přírodní organickou hmotou – rozdělovací koeficient můžeme definovat poměrem:

$$K_{om} = C_{om} / C_{W,neutr} [\text{mol.kg}_{om}^{-1}] / (\text{mol.l}_W^{-1})$$

$$K_d = (f_{om} * C_{om}) / C_{W,neutr} = f_{om} * K_{om}$$

Sorpce



Sorpce

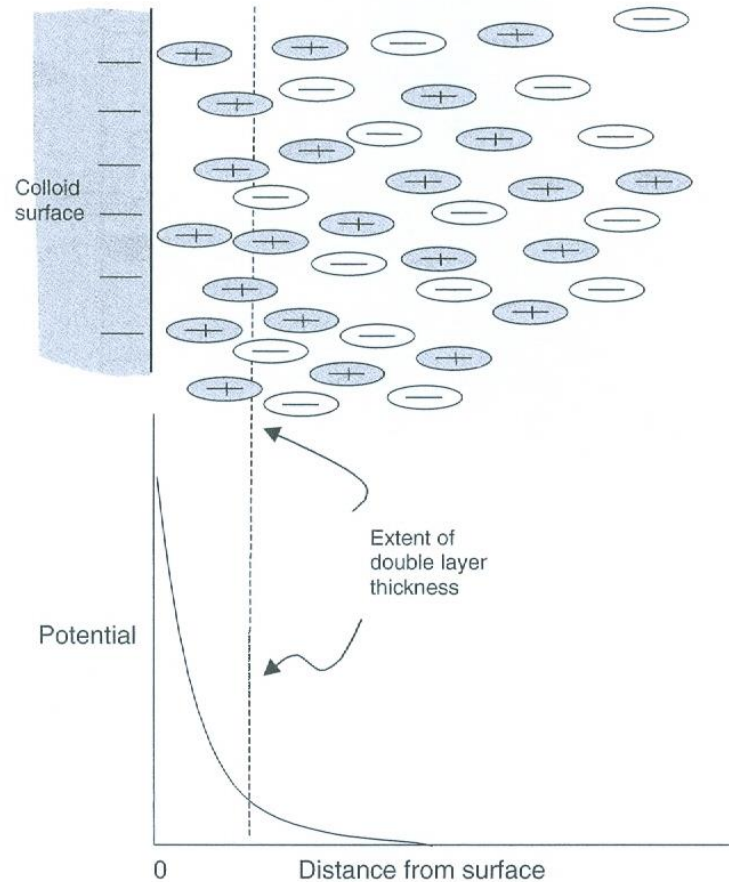


Fig. 14.7 The compression of the electrical double layer surrounding a colloid particle by a high salt concentration of ions enables neutralization of the surface charge over a small distance. Compare with Fig. 14.6.

Sorpce

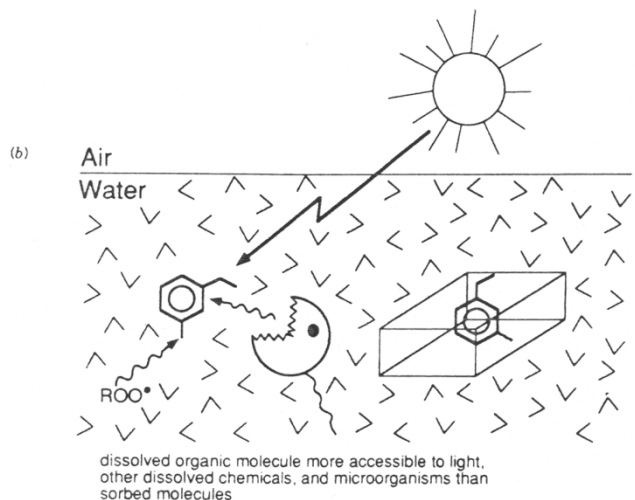
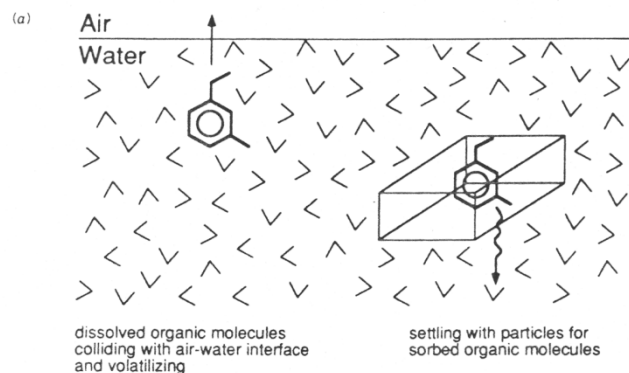


Figure 11.1 Some processes in which sorbed species behave differently than dissolved molecules of the same substance. (a) For example, dissolved species may undergo air-water exchange while sorbed species may sediment. (b) Also, dissolved species may react at different rates as compared to their sorbed counterparts.

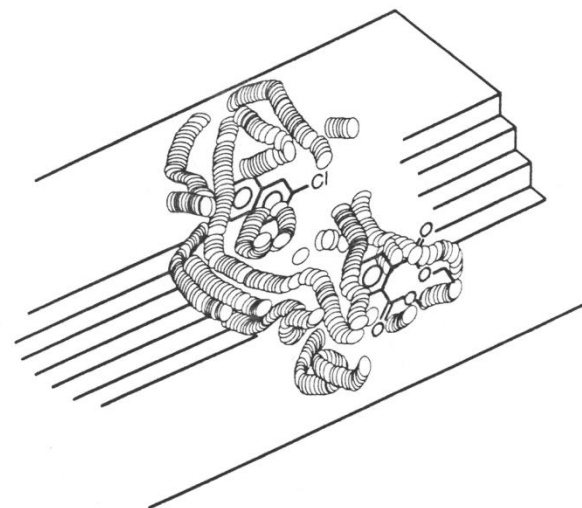
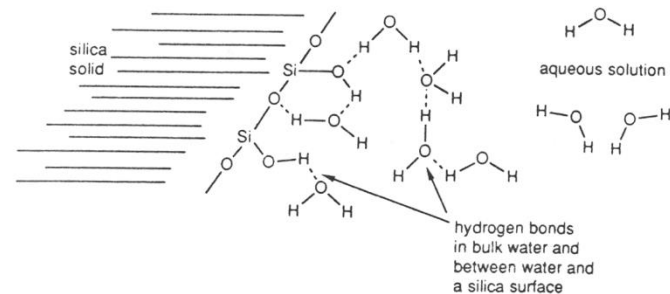


Figure 11.6 Conceptualization of nonpolar organic sorbates (here, 2-chloronaphthalene and diethylphthalate) associated with natural organic matter in a solid phase.

Sorpce

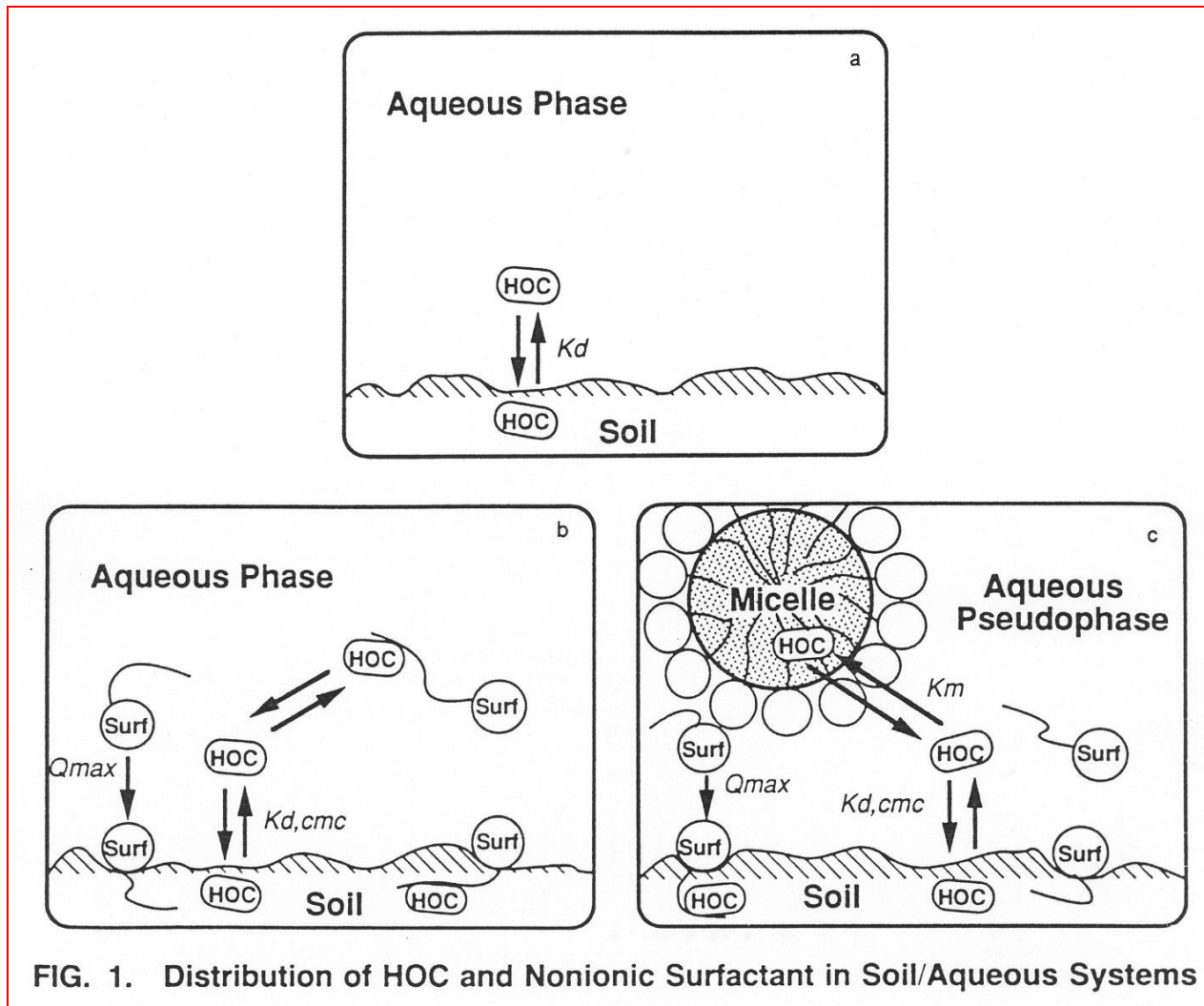
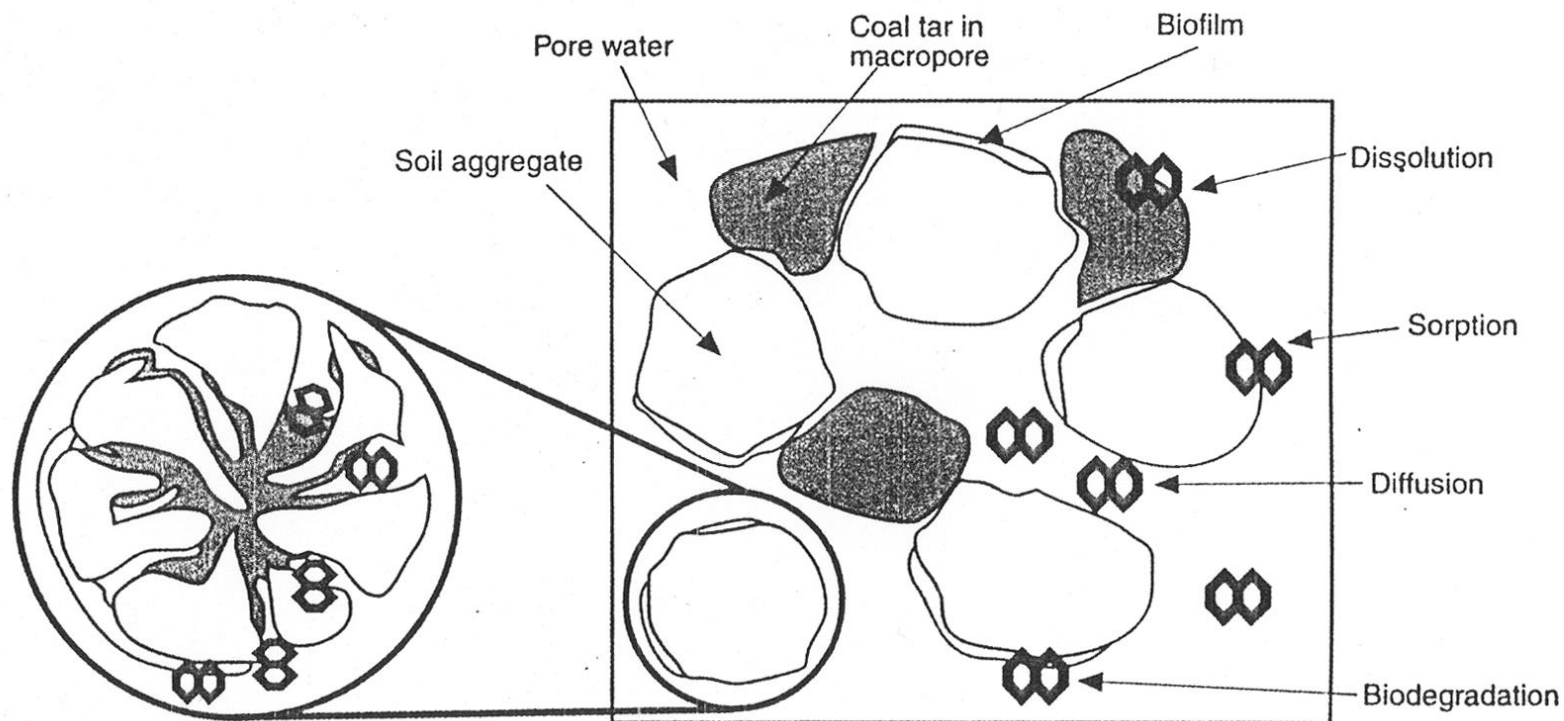


FIG. 1. Distribution of HOC and Nonionic Surfactant in Soil/Aqueous Systems

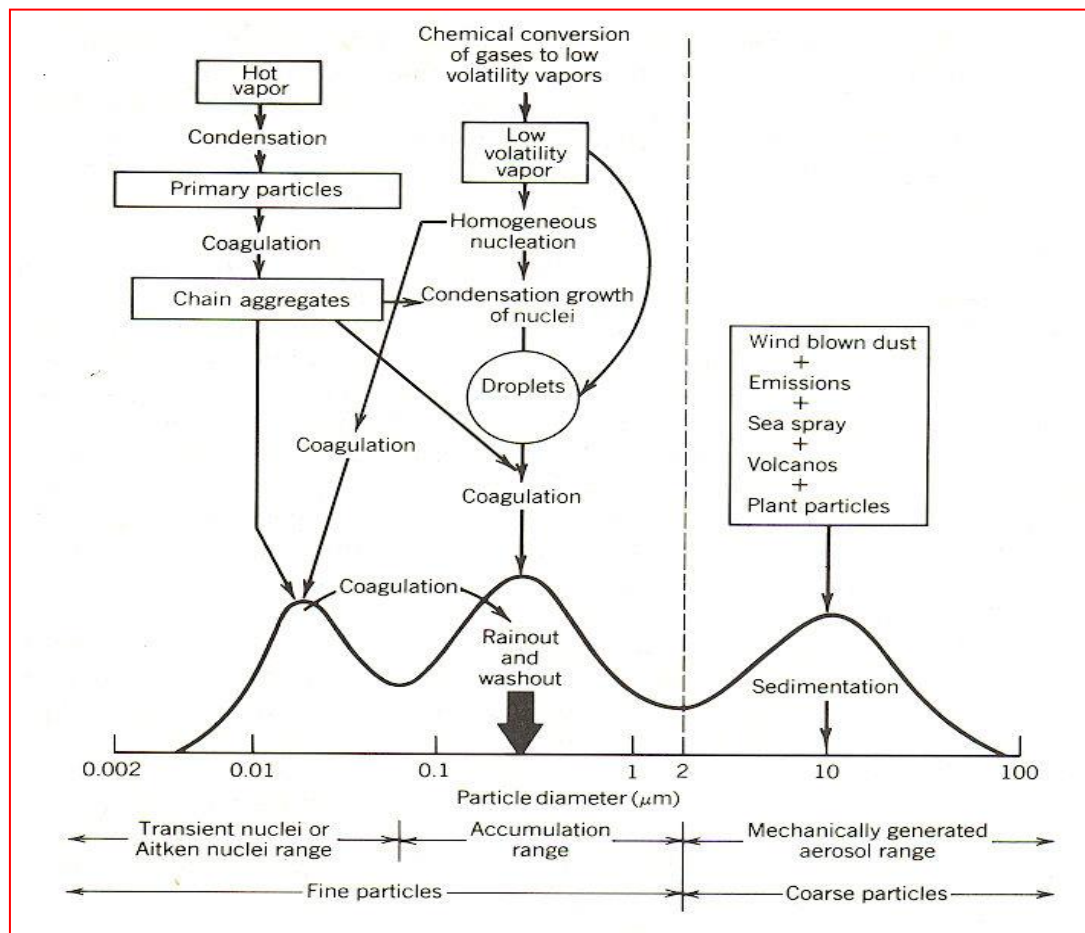
Sorpce

FIGURE 2

Schematic showing mass transfer and microbial degradation of solutes from nonaqueous-phase liquid in porous media (not to scale)

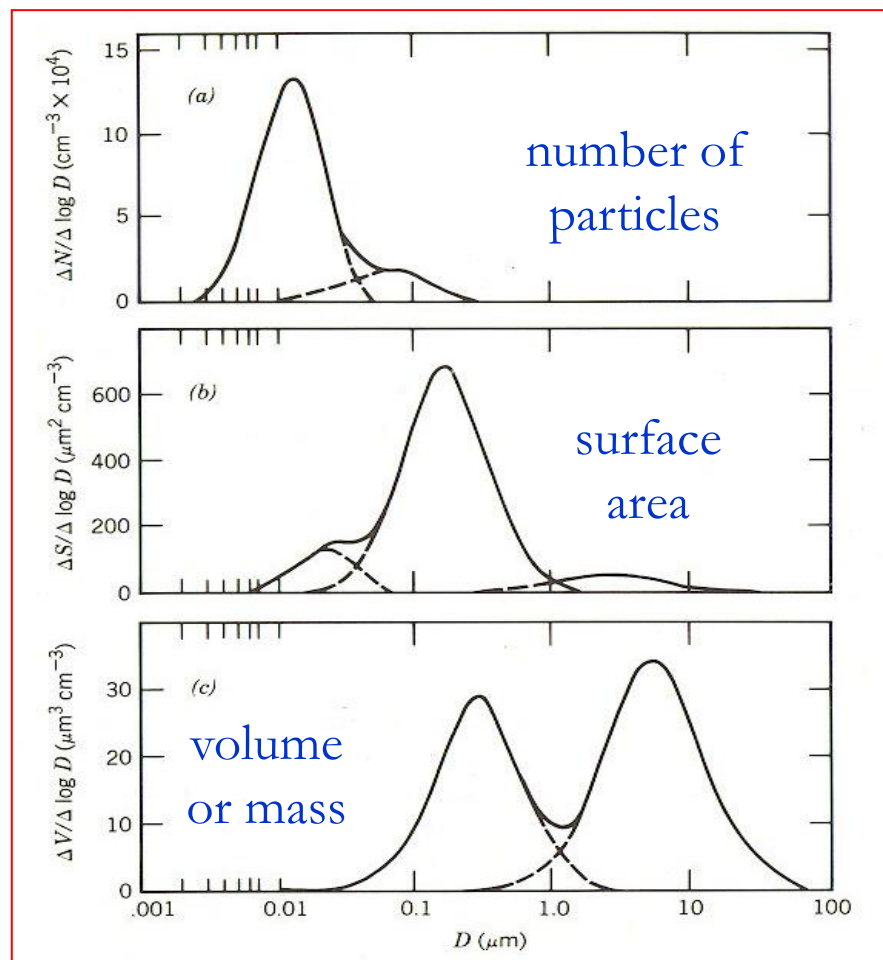


Atmosférické aerosoly, tuhé částice v atmosféře



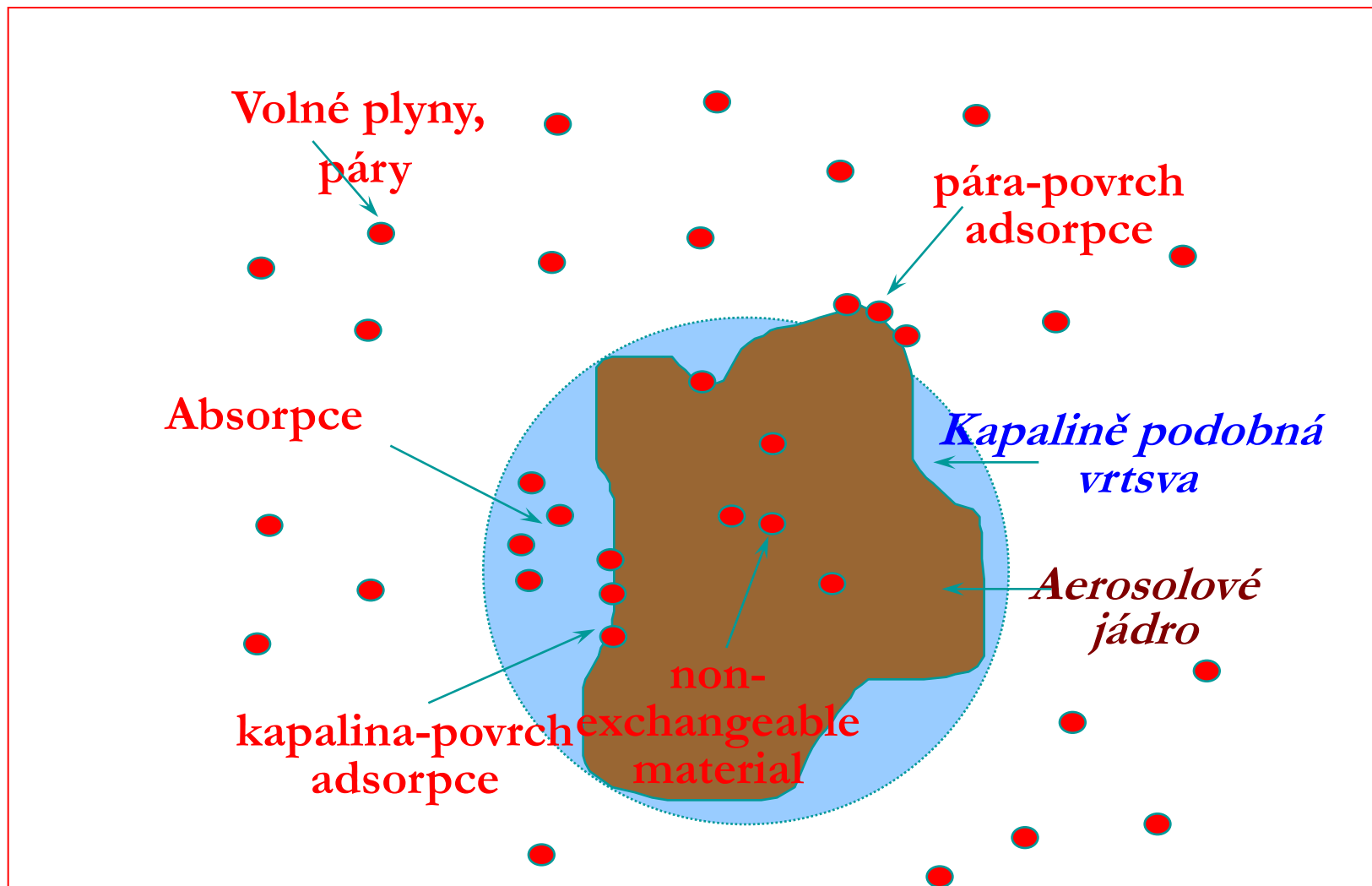
Whitby, K., Sverdrup, G., Adv. Environ. Sci. Technol. 10, 477 (1980)

Distribuce vlastností aerosolů



Whitby, K., Sverdrup, G., Adv. Environ. Sci. Technol. 10, 477 (1980)

Výměny plyn - částice



Rozdělovací koeficient částice - plyn, K_p

$$K_p = C_p / C_g = \text{m}^3 \text{mg}^{-1}$$

C_p = koncentrace na částicích, hmotnost mg^{-1}

C_g = koncentrace v plynné fázi, hmotnost m^{-3} vzduchu

Koncentrace na částicích C_p může také být vyjádřena jako hmotnost m^{-3} vzduchu

$$\text{Pak } K_p = (C_p / \text{TSP}) / C_g$$

kde $\text{TSP} = \mu\text{g m}^{-3}$

Vztah mezi ϕ a K_p

$$\phi = \frac{K_p(\text{TSP})}{K_p(\text{TSP}) + 1}$$

$$\phi = \frac{c\theta}{p^{\circ}_L + c\theta}$$

$$\text{Log } K_p = \log c\theta / \text{TSP} - \log p^{\circ}_L$$

Rovnováha vzduch – aerosol

Rozdělovací koeficienty vzduch – aerosol nejsou obvykle publikovány, nejčastěji jsou popisovány frakce látek asociovaných s aerosolovou fází.

Často je pozorován nepřímá úměrnost mezi frakci asociovanou s aerosoly a tenzí par dané látky.

Frakce asociovaná s aerosolovou fází může být popsána Jungovou rovnicí:

$$FR_{\text{aerosol}} = c * \Theta / P_L^s + c * \Theta$$

Kde:

FR_{aerosol} = frakce látky v ovzduší asociovaná s aerosoly

Θ = povrch atmosférického aerosolu na jednotku objemu [$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$]

P_L^s = tenze par čisté látky v kapalném stavu [Pa]

c = konstanta [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$]

Konstanta c závisí na kondenzačním teple a molekulové hmotnosti a pro řadu organických látek je používána hodnota $0,17 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$.

Rovnováha vzduch – aerosol

Lokální klima a znečištění určují hustotu povrchu aerosolu.

Typické hodnoty:

↪ pro venkovské oblasti – $3,5 * 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

↪ pro více znečištěné městské a průmyslové oblasti – $1,1 * 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

Rozdělení plyn-částice je důležité pro organické sloučeniny s tenzí par menší než přibližně 10^{-3} Pa .

Hodnota tenze par je silně závislá na teplotě, frakce látky absorbovaná aerosolem, rovněž silně závisí na teplotě.

Část organických polutantů je v tropických regionech převážně přítomno v plynné fázi, zatímco v arktických regionech budou spíše vázány na tuhou fázi.

Uhlík v tuhých částicích

1. Primární organický aerosol (POA):
např. rostlinné vosky, půdní organická hmota, produkty spalování
2. Sekundární organický aerosol (SOA):
Organická hmota částic vznikající oxidací a částečnou koagulací plynné fáze látek
3. Elementární uhlík (“black” carbon), (saze)

Scanning electron microscopy of soot particles

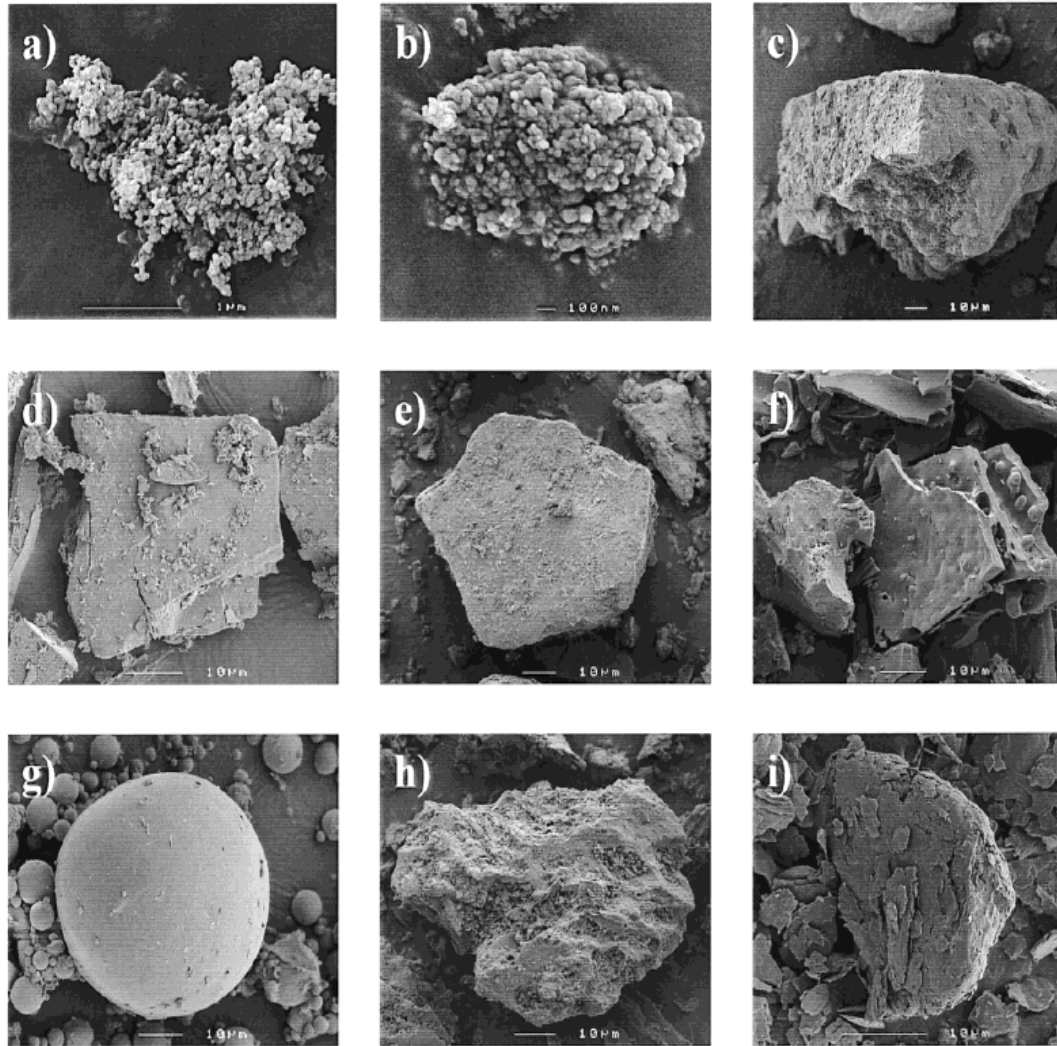


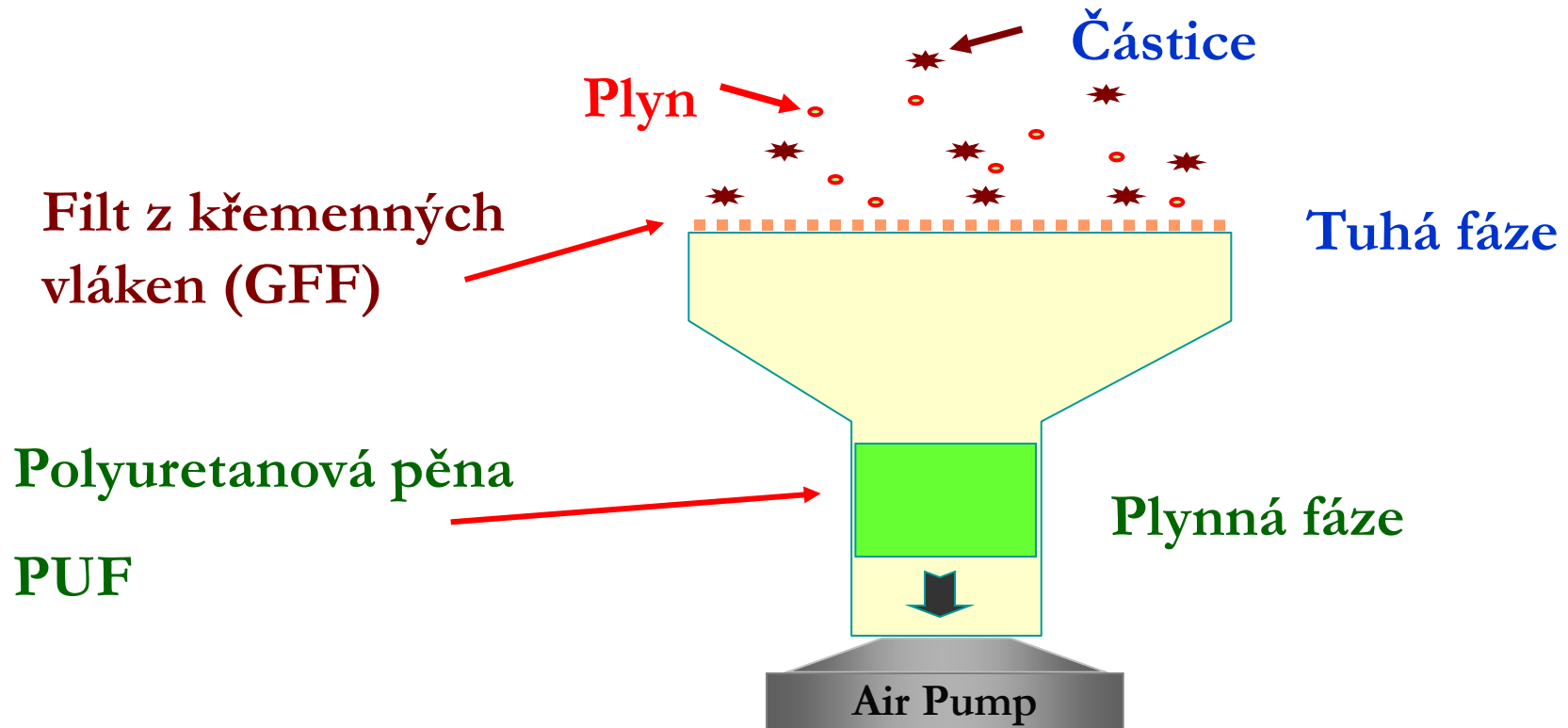
FIGURE 1. Scanning electron microscopy images of different types of soot and soot-like materials: (a) traffic soot, (b) oil soot, (c) wood soot, (d) coal soot, (e) coal, (f) charcoal, (g) fly ash, (h) activated carbon, and (i) graphite.

Měření

- ↪ Čerpadla – na různé odebírané objemy a různé sorbenty pro (s) a (g)
- ↪ Denudery
- ↪ Pasivní vzorkovače

Vysokoobjemové čerpadlo, aktivní odběr

AEROSOLY



Vysokoobjemový vzorkovač

Vysokoobjemové čerpadlo pro aktivní odběr volného ovzduší pro stanovení POPs

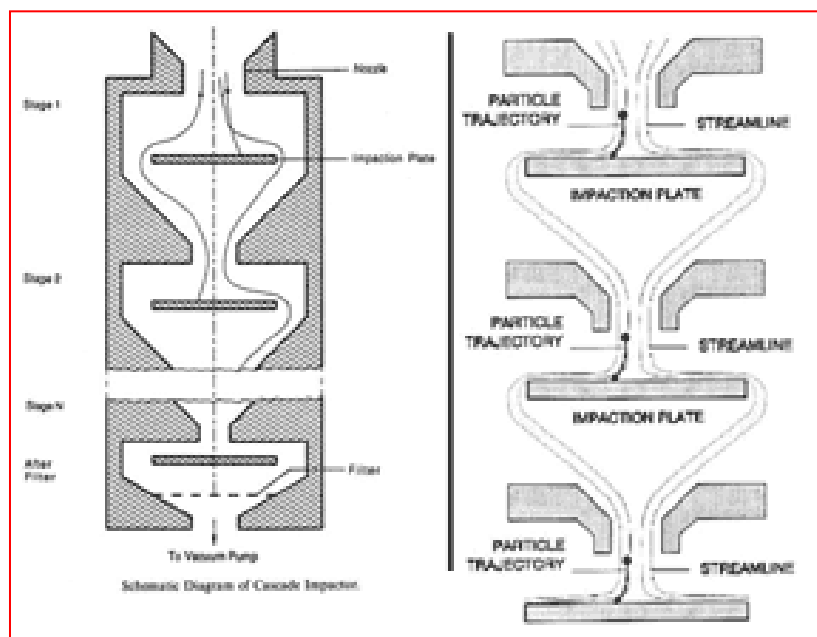


Vysokoobjemové čerpadlo pro aktivní odběr volného ovzduší pro stanovení POPs



- ↪ Filtr skleněný nebo z křemenných vláken, zachytí 99,9 % částic > 0,3 mm.
- ↪ Pevný adsorbent pro záchyt par a plynů – polyuretanová pěna nebo XAD pryskyřice.
- ↪ Hi-Vols – typický odebíraný objem vzorku je $\sim 0,2 - 0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.
- ↪ Pro určení distribuce plyn/částice se analyzují filtr a pěna zvlášť.

Frakcionace tuhých částic



Rovnováha vzduch – půda

$$K_{AS} = C_A / C_S = (C_A / C_W) * (C_W / C_S) = K_{AW} / \{(K_d * M_S) / V_W\}$$

Poměr
distribuce
vzduch – půda
[bezrozměrná]

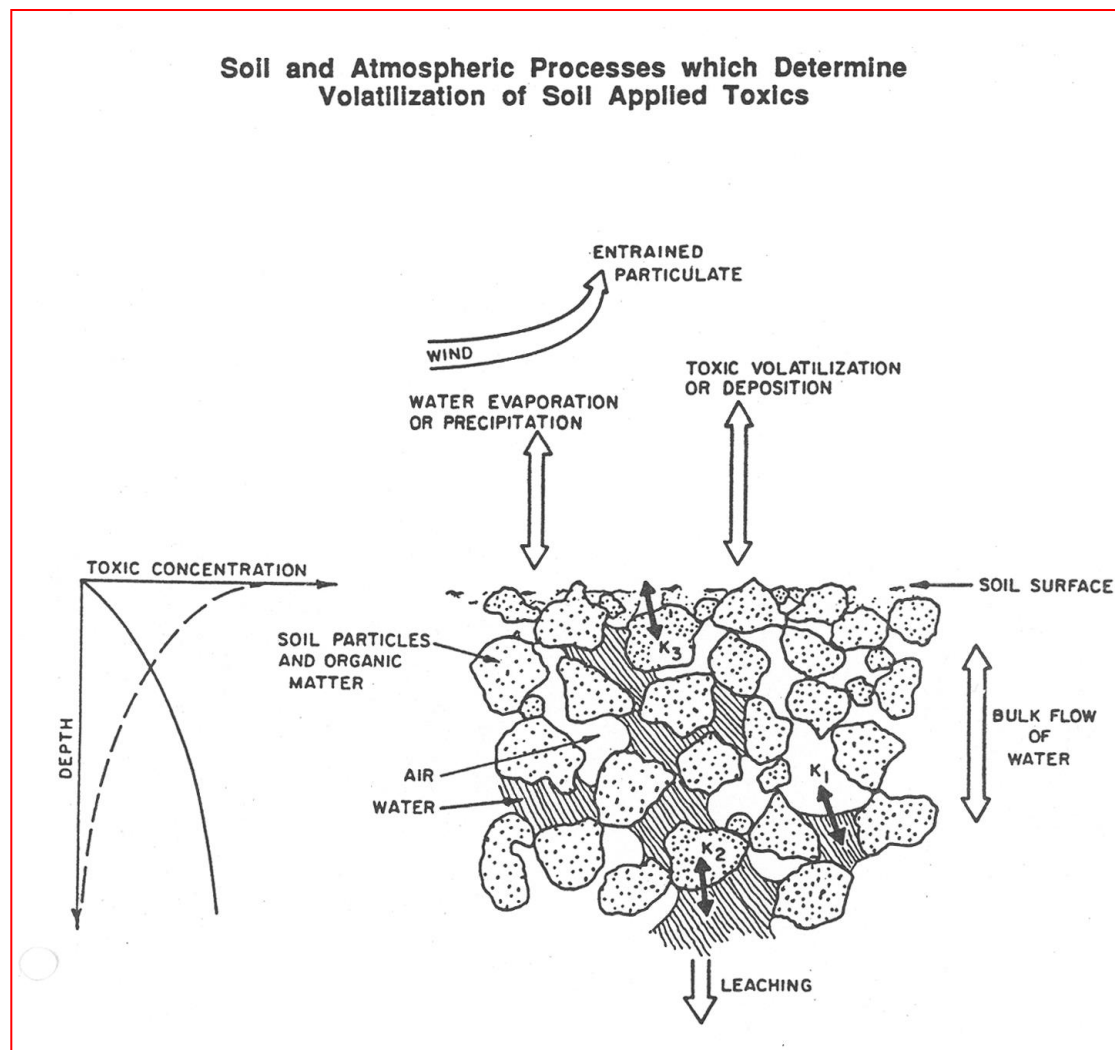
Poměr distribuce
vzduch – voda
[bezrozměrná]

Rozdělovací
koeficient
voda – půda
[l.kg⁻¹]

Hmotnost
tuhých částic
ve vodním
systému [kg]

Objem
vodního
systému [l]

Rovnováha vzduch – půda



Rovnováha vzduch – půda

Fugacitní poměry jsou běžným vyjádřením relativních fugacit dvou složek prostředí (McLachlan 1996; Duarte-Davidson, Stewart et al. 1997).

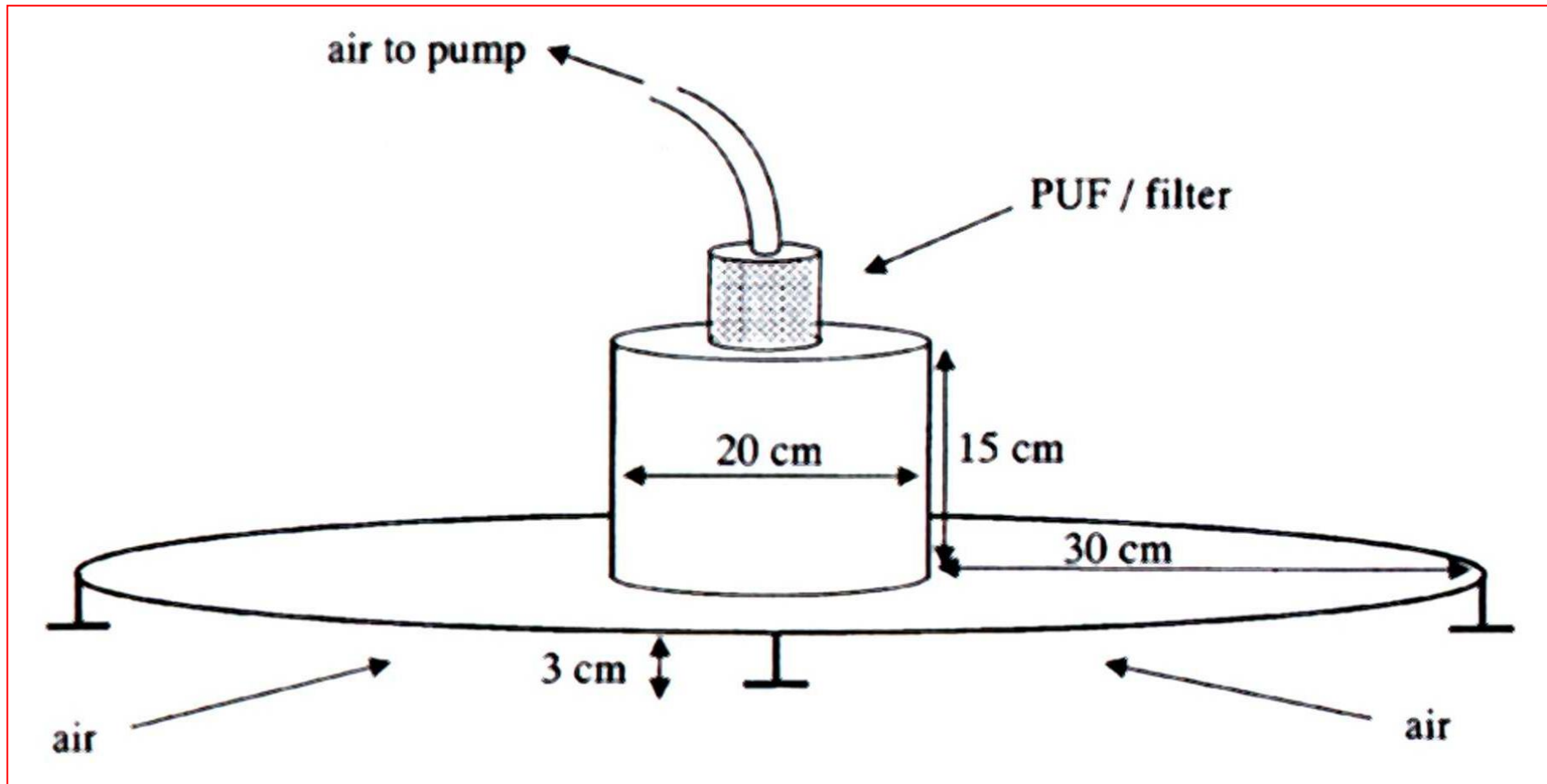
Pokud jde o výměnu vzduch – půda, hodnota poměru blízká 1 ukazuje na rovnováhu mezi vzduchem a půdou.

Fugacitní poměr > 1 indikuje tendenci látky tékat z půdy, zatímco hodnota **< 1** indikuje tendenci zůstat v půdě.

Z měření vyplývá pro případ POPs, že půdy vzduch jsou blízké rovnováze pro PCBs, pro lehké PAHs je půd zdrojem zatímco pro těžší, výše molekulární PAHs an PCDD/Fs je jejich zásobárnou.

Rovnováha vzduch – půda

Těkání z půd je možné měřit experimentálně



Rovnováha vzduch – biota

$$K_{AB} = C_A / C_B = (C_A / C_W) * (C_W / C_B) = K_{AW} / \{(BCF * M_B) / V_W\}$$

Poměr distribuce
vzduch – biota
[bezrozměrná]

Biokoncentrační
faktor [l.kg⁻¹]

Biomasa ve
vodním
systému [kg]

Rovnováha vzduch – biota

Rozdělovací koeficient vegetace (rostlina) - půda (K_{ps})

Rostliny jsou primárním zdrojem chemické expozice pro terestrické býložravce.

Biokoncentrace ve vegetaci představuje kritický krok akumulace POPs v terestrických potravních řetězcích a je cestou expozice člověka.

Mechanismus příjmu organických polutantů je řízen chemickými a fyzikálními vlastnostmi polutantů (jako jsou jejich molekulové hmotnosti, rozpustnost ve vodě, K_{ow}), podmínkami prostředí (atmosférická teplota) a druhy rostlin a jejich struktura.

Rovnováha vzduch – biota

Existuje několik cest jak mohou chemické látky vstupovat do vegetace.

Látka se může do rostlin dostat z kontaminované půdy kořenovým systémem a může být translokována do rostliny xylémem.

Organické látky mohou vstupovat do rostlin na základě depozice plynné nebo tuhé fáze na povrch listoví a mohou být absorbovány rostlinným voskem (kutikulami) nebo mohou být přijímány stomaty a translokovány phloemem.

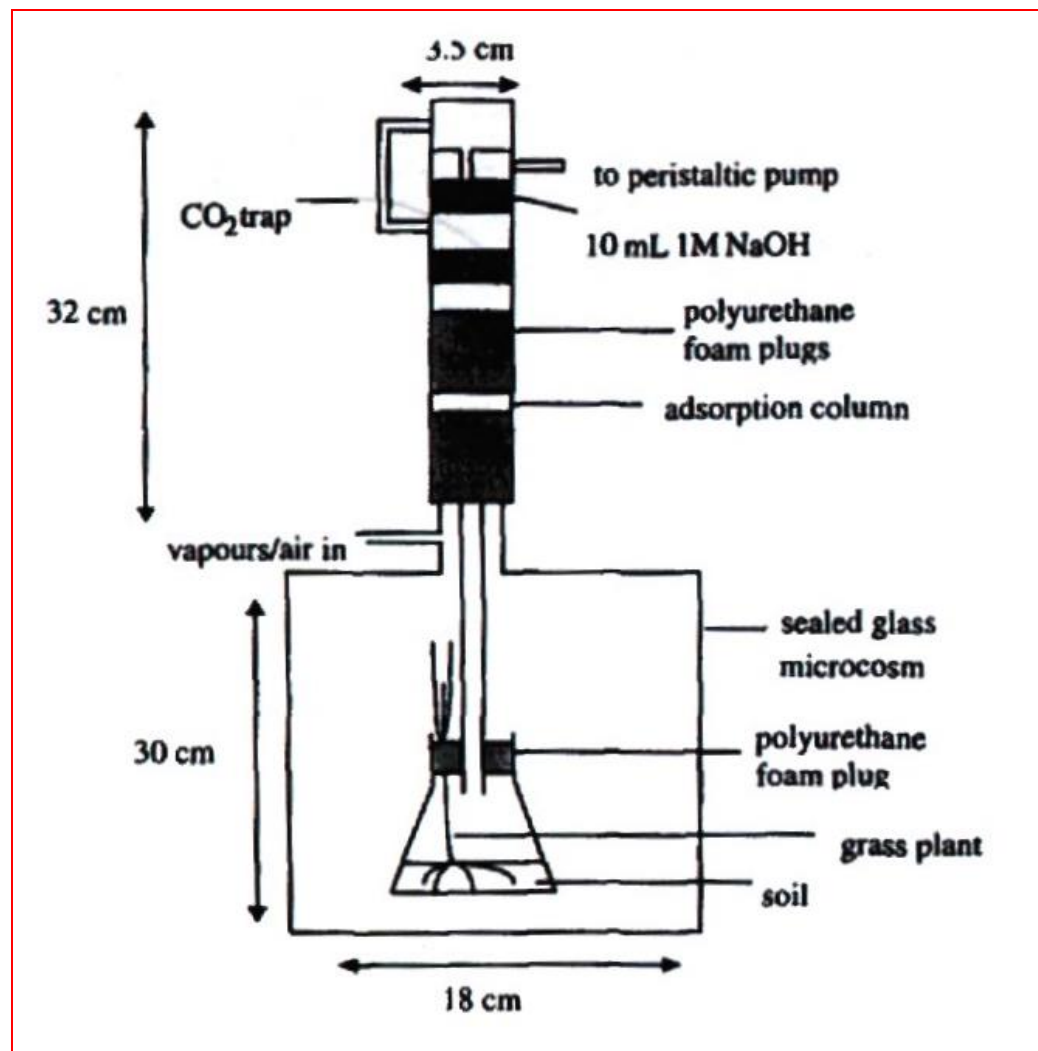
Rovnováha vzduch – biota

Mikrokosmos pro výzkum přenosu organických látek v systému vzduch-půda-rostlina.

Metoda byla validována použitím ^{14}C značkováného 1,2-dichlorbenzenu jako modelové sloučeniny.

Účinnost záchytu byla $106 \pm 3\%$ pro těkavé látky.

Nebyl detekován příjem kořeny a translokace ale byl detekován foliární příjem těkavých látek z půdy (Wilson and Meharg 1999).



Rovnováha organická fáze – voda

Rozdělovací koeficient n-oktanol – voda

Distribuce látky mezi s vodou nemísitelnou organickou fází a vodou určuje environmentální rozdělení mezi vodou a přírodní organické fáze.

Tento rozdělovací proces je určován relativní fugacitou látky v každé fázi a rovnováha může být popsána bezrozměrnou rovnovážnou konstantou:

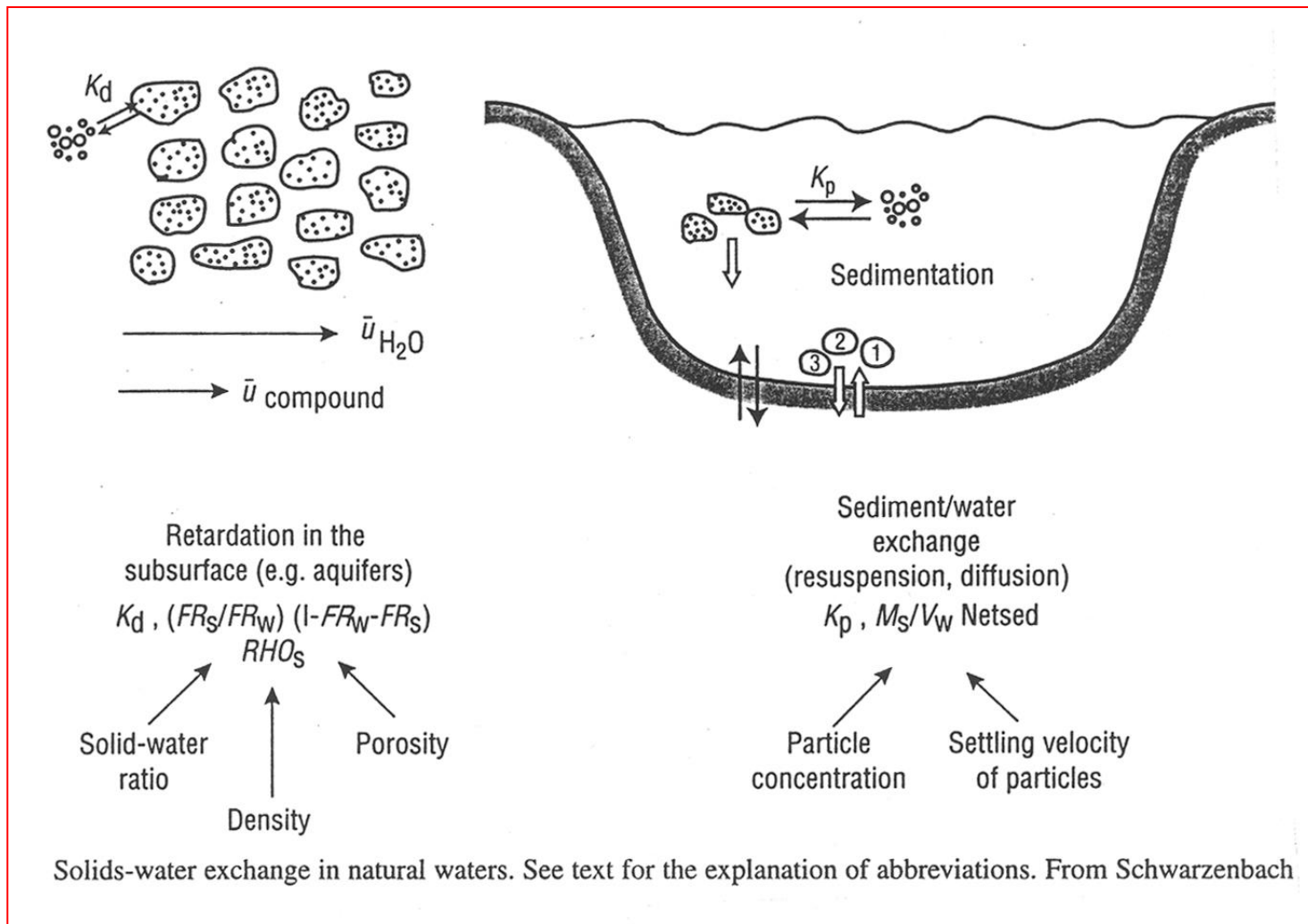
$$K_{OPW} = C_{OP} / C_W$$

Rozdělovací konstanta látky mezi organickou fází a vodou

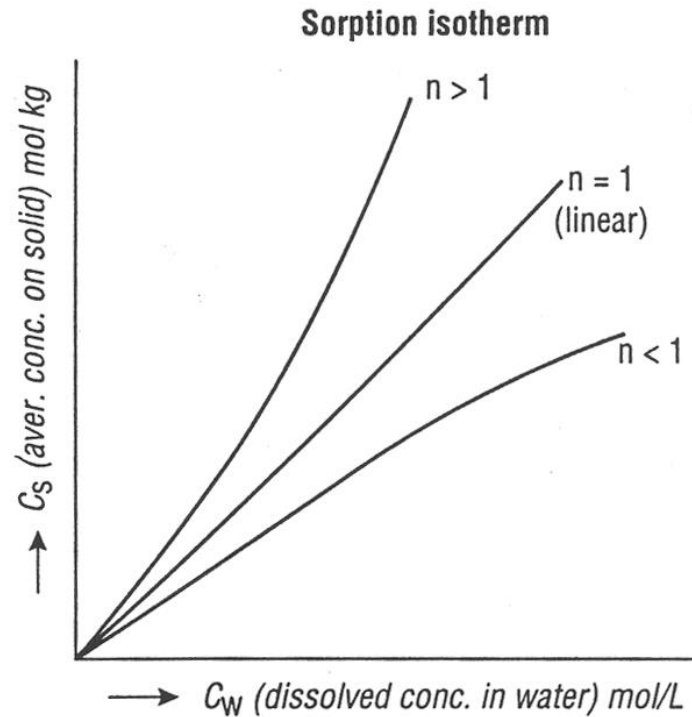
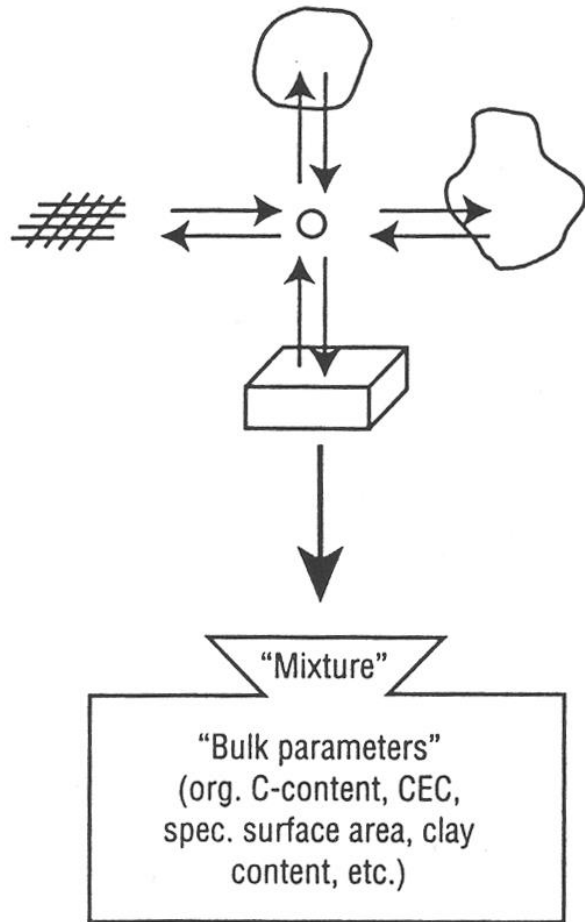
Koncentrace látky v organické fázi

Koncentrace látky ve vodě

Rovnováhy: voda – tuhá fáze, voda – sediment, voda – suspendované sedimenty, voda – půda



Rovnováhy: voda – tuhá fáze, voda – sediment, voda – suspendované sedimenty, voda – půda



Freundlich isotherm: $C_s = K_d \cdot C_w^n$

Sorption equilibrium between solids and water. From Schwarzenbach [13]. With permission.

Rovnováhy: voda – tuhá fáze, voda – sediment, voda – suspendované sedimenty, voda – půda

Rovnováha rozdělení mezi vodou a tuhou fází je výsledkem adsorpce látky na povrchu částic.

Pro nízké koncentrace látky ve vodě, rovnovážný poměr je vyjádřen konstantou:

$$C_W / C_{\text{Solid}} = \text{konstanta} = K_{\text{WS}} = K_p$$

Rozdělovací
koeficient pro
aquatický systém

Pro vyšší koncentrace je experimentálně prokázáno, že rovnovážný poměr závisí na koncentraci – v takových případech rovnovážný poměr mezi koncentracemi je dán nelineární sorpční isothermou, nejčastěji Freundlichovou.

Nejčastěji používané hodnotící metody pro rozdělovací koeficienty jsou založeny na předpokladu platnosti mechanismu „hydrofóbní sorpce“.

Sorpce na organickou hmotu tuhé fáze

Tento mechanismus je modelován na základě **obsahu organického uhlíku** v půdě, sedimentu nebo suspendovaném sedimentu a rozdělovacího koeficientu n-oktanol-voda látky za použití jednoduché regresní rovnice:

$$\log K_p = \log (K_{OC} * f_{OC}) = a * \log K_{OW} + b + \log f_{OC}$$

kde:

K_p – rozdělovací koeficient tuhá fáze – voda [$l.kg^{-1}$]

K_{OC} – rozdělovací koeficient organický uhlík (v tuhé fázi) – voda [$l.kg^{-1}$]

f_{OC} – obsah organického uhlíku v tuhé fázi [$kg.kg^{-1}$]

K_{OW} – rozdělovací koeficient n-oktanol-voda

Normalizace na obsah organického uhlíku tuhé fáze je standardním postupem v environmentální chemii.

Tento postup je založen na experimentálních pozorováních, že K_p je přímo úměrný obsahu organické hmoty tuhé fáze.

Sorpce na organickou hmotu tuhé fáze

Místo obsahu organického uhlíku f_{OC} se používá také **obsah organické hmoty** f_{om} .

Obsah organického uhlíku v organické hmotě v různých tuhých fázích je přibližně stejný (přibližně 1,7). Tento předpoklad je pravdivý pouze pro neiontové organické sloučeniny a nemůže být použit pro:

- ↪ kyseliny nebo báze přítomné v iontové formě,
- ↪ aniontové nebo kationtové tenzidy,
- ↪ kovy.

K_p – rozměr [$l \cdot kg^{-1}$] – objem vody [l], jež obsahuje množství látky rovné množství přítomnému v 1 kg tuhé fáze.

Distribuce závisí na rozdělovacím koeficientu a na relativních objemech fází.

V povrchových vodách je poměr tuhá fáze-voda menší než v sedimentech či půdách – rozdělení látky do fáze částic sedimentů nebo půdy je mnohem vyšší než do povrchové vody.

Sorpce na organickou hmotu tuhé fáze

V případě suspendovaných sedimentů:

$$K_p = C_s / C_w$$

$$V_w * C_{tot} = V_w * C_w + M_s * C_s$$

Kde:

K_p – rovnovážný rozdělovací koeficient [$l \cdot kg^{-1}$]

C_s – koncentrace látky v tuhé fázi [$mol \cdot kg^{-1}$]

C_w – koncentrace látky rozpuštěné ve vodné fázi [$mol \cdot l^{-1}$]

C_{tot} – celková koncentrace látky ve vodním systému [$mol \cdot l^{-1}$]

V_w – objem vodního systému [l]

M_s – hmotnost tuhé fáze ve vodním systému [kg]

Sorpce na organickou hmotu tuhé fáze

Frakce látky rozpuštěná ve vodě:

$$FR_{\text{water}} = C_{\text{W}} / C_{\text{tot}} = 1 / (1 + K_{\text{p}} * M_{\text{S}} / V_{\text{W}})$$

Všeobecně, v heterogenních vodních systémech, **frakce látky přítomná ve vodní fázi** může být vypočtena podle vztahu:

$$FR_{\text{water}} = FR_{\text{W}} / (FR_{\text{W}} + FR_{\text{S}} * K_{\text{p}} * RHO_{\text{S}})$$

Kde:

FR_{water} – frakce látky přítomná ve vodní fázi heterogenního systému

FR_{W} – objem frakce vodní fáze v systému

FR_{S} – objem frakce tuhé fáze v systému

K_{p} – rozdělovací koeficient [l.kg^{-1}]

RHO_{S} – hustota tuhé fáze [kg.l^{-1}]

Sorpce na organickou hmotu tuhé fáze

S rostoucím poměrem tuhá fáze-voda a rozdělovacím koeficientem, frakce látky v tuhé fázi systému také roste.

Pro látku s hodnotou KP 10^5 $l.kg^{-1}$, pouze 10 % bude v povrchových vodách asociováno s částicemi (typicky 10 $mg.l^{-1}$, $FR_w =$ malý).

V typickém půdním systému kde $FR_w = FR_s = 40$ %, pouze 10^{-6} % stejné látky bude přítomno ve vodní fázi.

Výměna sediment-voda

Transport látky přes rozhraní sediment-voda může být popsán podobně jako transport přes rozhraní A-W nebo A-S.

Zahrnuje složku charakterizující advekční transportní proces – sedimentace a resuspendace a složku charakterizující difuzní transport – přímá adsorpce/ desorpce na částice sedimentu.

Pro hodnocení rychlosti transportu advekcí z vody do sedimentu sedimentací suspendovaných částic, potřebujeme znát koncentraci látky na částicích.

Hodnotíme rovnováhu mezi suspendovanými částicemi a vodní fází.

Výměna sediment-voda

Odstraňování látky z vody sedimentací můžeme popsat:

$$SED = SETTL_{vel} * AREA * SUSP * C_{susp} = SETTL_{vel} * AREA * SUSP * K_p * C_{water}$$

Kde:

SED – odstraňování látky z vody sedimentací [mol.s⁻¹]

SETTL_{vel} – celková rychlost usazování suspendovaných částic [m.s⁻¹]

AREA – plocha rozhraní sediment-voda [m²]

SUSP – koncentrace suspendovaných částic ve vodním sloupci [kg.m⁻³]

C_{susp} – koncentrace suspendovaných částic [mol.kg⁻¹]

K_p – rozdělovací koeficient suspendované částice-voda [m³.kg⁻¹]

C_{water} – koncentrace látky ve vodě [mol.m⁻³]

Výměna sediment-voda

Zpětný transport ze sedimentu do vody je vždy roven:

$$\text{RESUSP} = \text{RESUSP}_{\text{rate}} * \text{AREA}_{\text{sed}} * C_{\text{sed}}$$

Kde:

RESUSP – odstraňování látky ze sedimentu resuspendací [mol.s⁻¹]

RESUSP_{rate} – rychlost resuspendace [m.s⁻¹]

AREA_{sed} – plocha rozhraní sediment-voda [m²]

C_{sed} – koncentrace látky v sedimentu [mol.m⁻³]

Rovnice pro odstraňování látky z vodního sloupce sedimentací:

$$\text{NETSED} = \text{AREA}_{\text{sed}} * (\text{SETTL}_{\text{vel}} * \text{SUSP} * \text{KP} * C_{\text{water}} - \text{RESUSP}_{\text{rate}} * C_{\text{sed}})$$

Výměna sediment-voda

Difuzní transport mezi sedimentem a vodou přímou adsorpcí a desorpcí přes rozhraní sediment-voda, je analogické difuznímu transportu přes rozhraní A-W a A-S a může být popsán následovně:

$$\text{ADSORB}_{\text{sed}} = (\text{kws}_{\text{water}} * \text{kws}_{\text{sed}} * \text{AREA}_{\text{sed}} * C_{\text{water}}) / (\text{kws}_{\text{water}} + \text{kws}_{\text{sed}})$$

kde:

$\text{ADSORB}_{\text{sed}}$ – odstraňování látky z vody přímou adsorpcí na sedimenty [mol.s^{-1}]

$\text{kws}_{\text{water}}$ – dílčí koeficient přenosu hmoty z vodní strany rozhraní sediment-voda [m.s^{-1}]

kws_{sed} – dílčí koeficient přenosu hmoty ze strany pórové vody rozhraní sediment-voda [m.s^{-1}]

AREA_{sed} – celková plocha systému (rozhraní vzduch-voda a vzduch-půda v m^2)

C_{water} – koncentrace ve vodě [mol.m^{-3}]

Výměna sediment-voda

Zatímco podíl koeficientu přenosu hmoty pro adsorpci a desorpci je roven rozdělovacímu koeficientu sediment-voda (založeném na objemu), **odstraňování látky ze sedimentu může být vyjádřeno:**

$$\text{DESORB}_{\text{sed}} = \left[(\text{kws}_{\text{water}} * \text{kws}_{\text{sed}} / \text{K}_{\text{sed-water}}) / (\text{kws}_{\text{water}} + \text{kws}_{\text{sed}}) \right] * \text{AREA}_{\text{sed}} * \text{C}_{\text{sed}}$$

Kde:

$\text{DESORB}_{\text{sed}}$ - odstraňování látky ze sedimentu přímou desorpcí do vody
[mol.l⁻¹]

$\text{K}_{\text{sed-water}}$ – bezrozměrný rozdělovací koeficient sediment-voda

C_{sed} – koncentrace látky v sedimentu [mol.m⁻³]