



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí

# Distribuční modely polutantů

## 2. Rozdělovací rovnováhy

Jiří Komprda



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Osud POPs v prostředí

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

# Rozdělovací koeficienty - použití

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

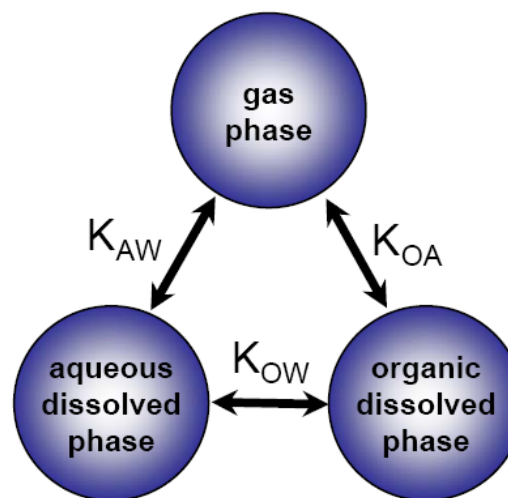
# Rozdělovací koeficienty

- Koeficient, konstanta, faktor...
- Existuje velký počet rozdělovacích koeficientů
- Značení není unifikované

- oktanol-voda,  $K_{ow}$
- vzduch-voda,  $K_{aw}$
- atmosférické částice-vzduch,  $K_p$
- vzduch-vegetace,  $K_{av}$
- půda-voda,  $K_{sw}$
- oktanol-organický uhlík,  $K_{oc}$
- sediment-voda,  $K_{sew}$
- biota-voda,  $K_{bw}$
- Biokoncentrační a bioakumulační faktor, BCF, BAF

- Jednotky!

- Většina rozdělovacích koeficientů je bezrozměrných
- Některé rozdělovací koeficienty mají jednotky i bezrozměrnou variantu ( $K_{sw}$ )



# Rozdělovací koeficienty

- ▣ **Rozdělovací koeficienty jsou závislé na vnějších podmínkách**

- **Teplota**

van't Hoffova aproximace

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

- $T_1$  a  $T_2$ , environmentální a referenční teplota, pozor na pořadí
  - $\Delta H^\circ$ - entalpie fázové změny

- **Regresní rovnice**

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

- ▣ **Značení není unifikované**

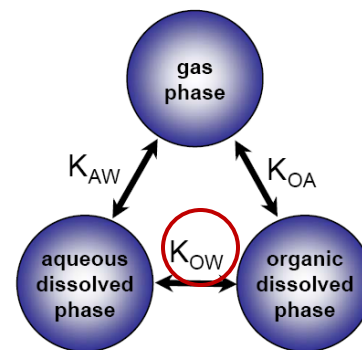
- $K_{sw}$ ,  $K_{sw}^i$ ,  $K_s \dots$

# Rozdělovací koeficient $K_{ow}$

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

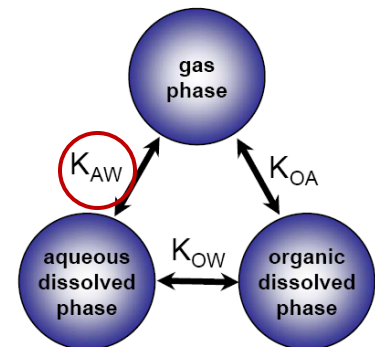
Většina hydrofobních polutantů je dobře a celkem konstantně rozpustná v oktanolu, ale značně se liší rozpustností ve vodě. Zdrojem variability je tedy rozpuštění ve vodě

- ❑ „Shake flask“ je klasická metoda stanovení



# Rozdělovací koeficient $K_{aw}$

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



# Henryho konstanta a tlak nasycených par

- Tlak nasycených par je mírou těkavosti polutantu
- Rozpustnost polutantu
- Dělení A/W

- $H = p_s / c_s$                       Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

- Bezrozměrnou verzi získáme pomocí stavové rovnice ideálního plynu

- $P V = n R T$

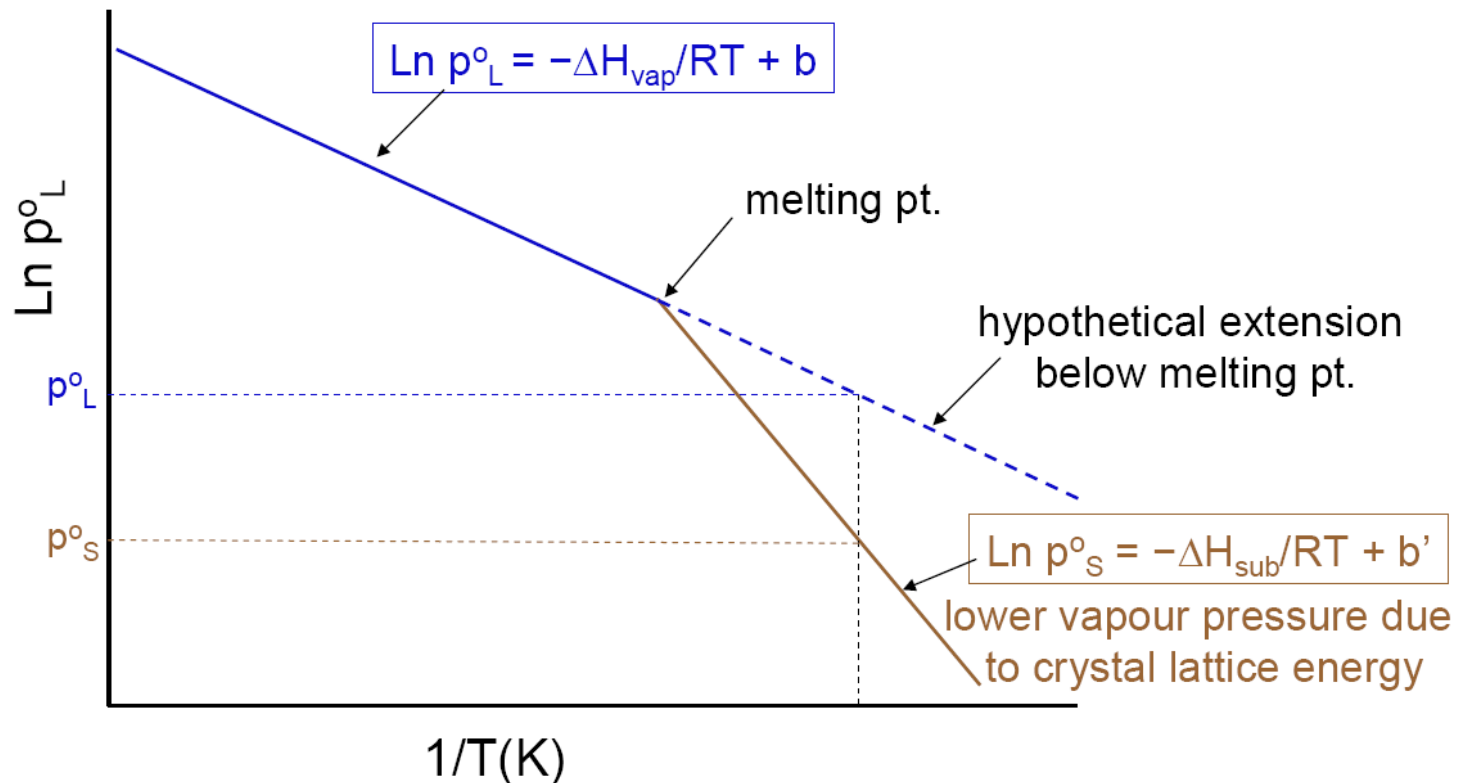
- $K_{aw} = H / R T$

- $K_h$  je někdy prezentována jako  $H$ , někdy jako  $H^{-1}$ , někdy je  $H$  přímo  $K_{aw}$



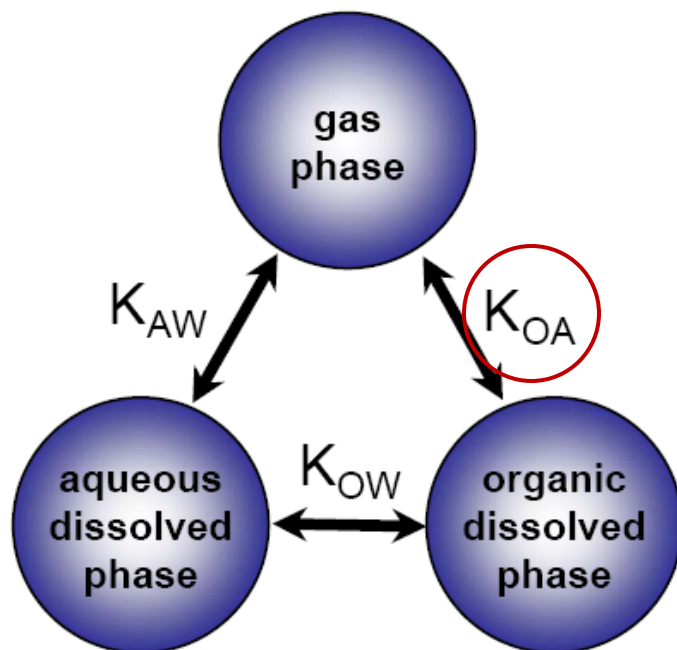
# Tlak nasycených par. $p_s$ $p_l$ (Pa)

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



# Rozdělovací koeficient $K_{oa}$

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



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

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

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

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

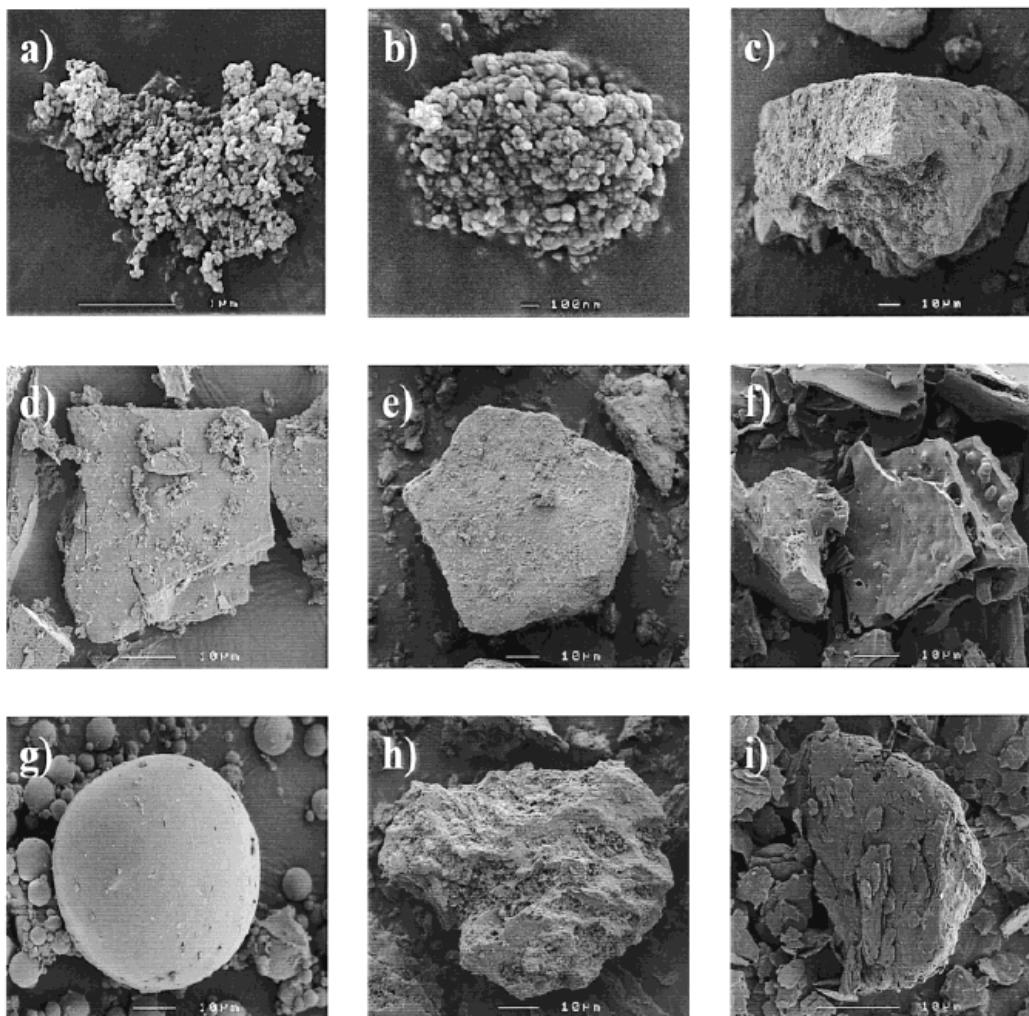
# Rozdělovací koeficient $K_p$ (atm. částice / vzduch)

## ▣ Junge-Pankowův model

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

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

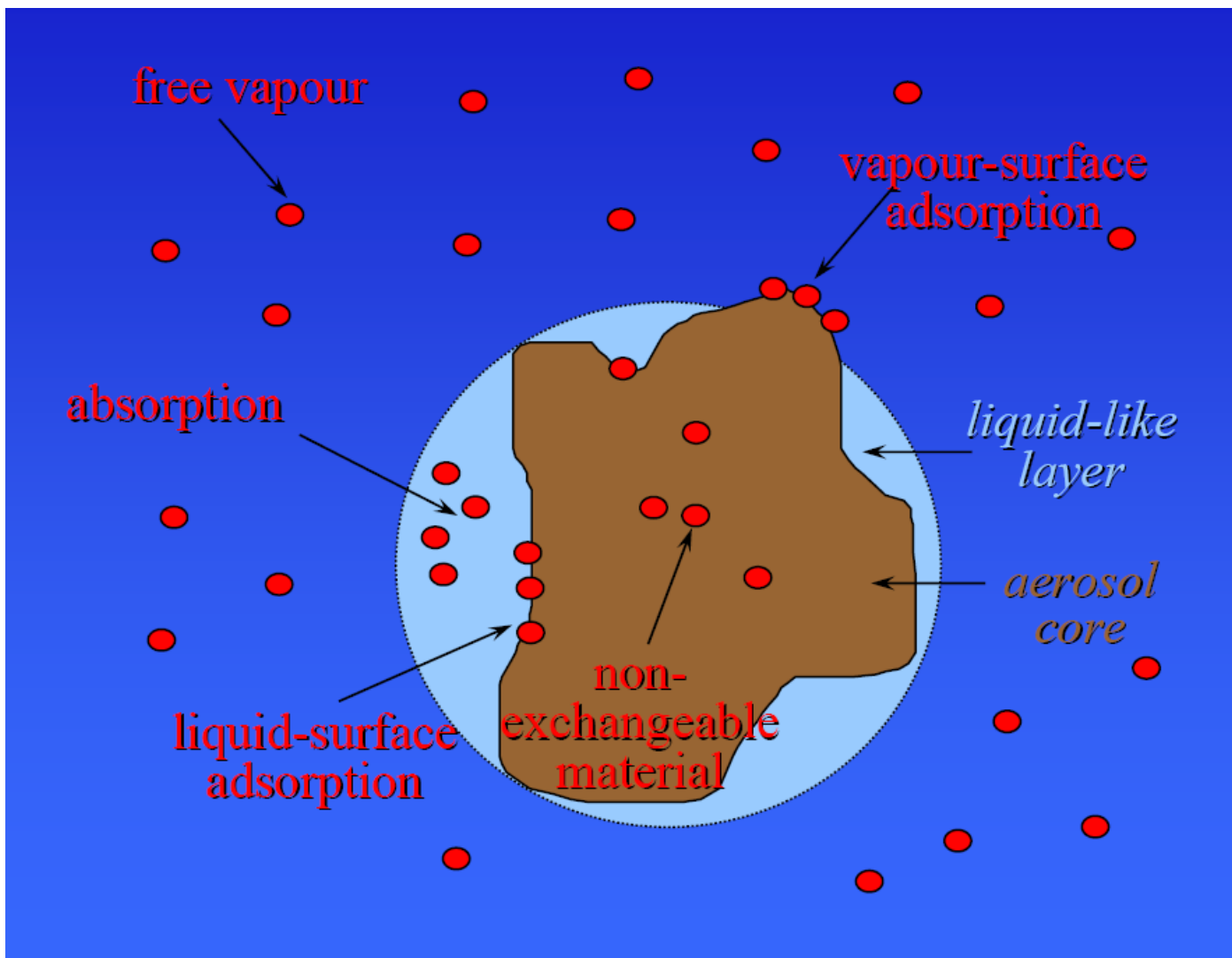
# Rozdělovací koeficient $K_p$ (atm. částice / vzduch)



Velká variabilita druhů částic.

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

# Rozdělovací koeficient $K_p$ (atm. částice / vzduch)



# Rozdělovací koeficient $K_p$ (atm. částice / vzduch)

- ▣ Junge-Pankowův model- zjednodušení

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

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

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

- ▣  $f_{om}$  -frakce organické hmoty

# Rozdělovací koeficient $K_p$ (atm. částice / vzduch)

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

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



organická hmota



saze

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

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

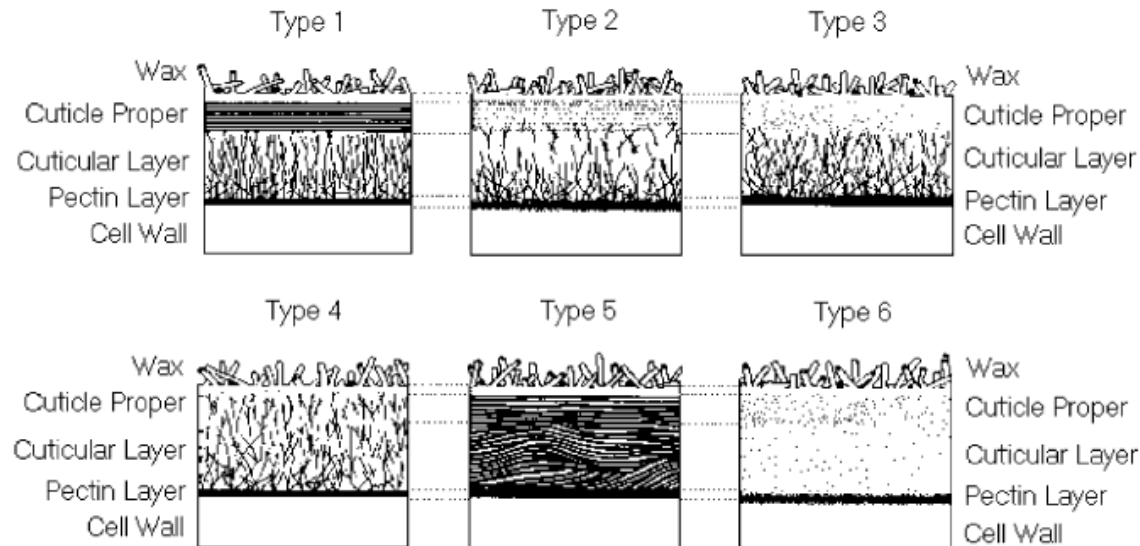
$$K_p = \Phi / (TSP(1 - \Phi))$$



# Rozdělovací koeficient $K_{va}$ (vegetace / vzduch)

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

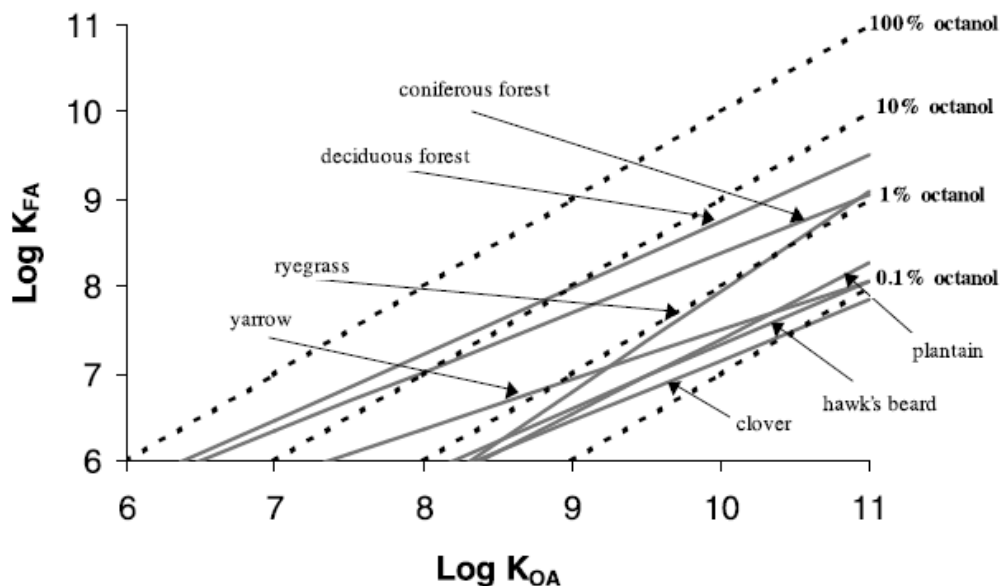
*J.L. Barber et al. / Environmental Pollution 128 (2004) 99–138*



# Rozdělovací koeficient $K_{va}$ (vegetace / vzduch)

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

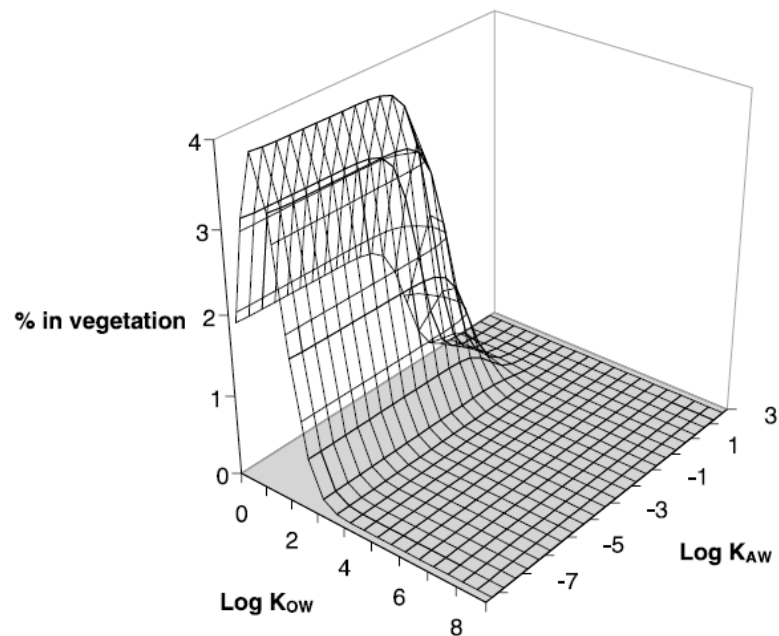
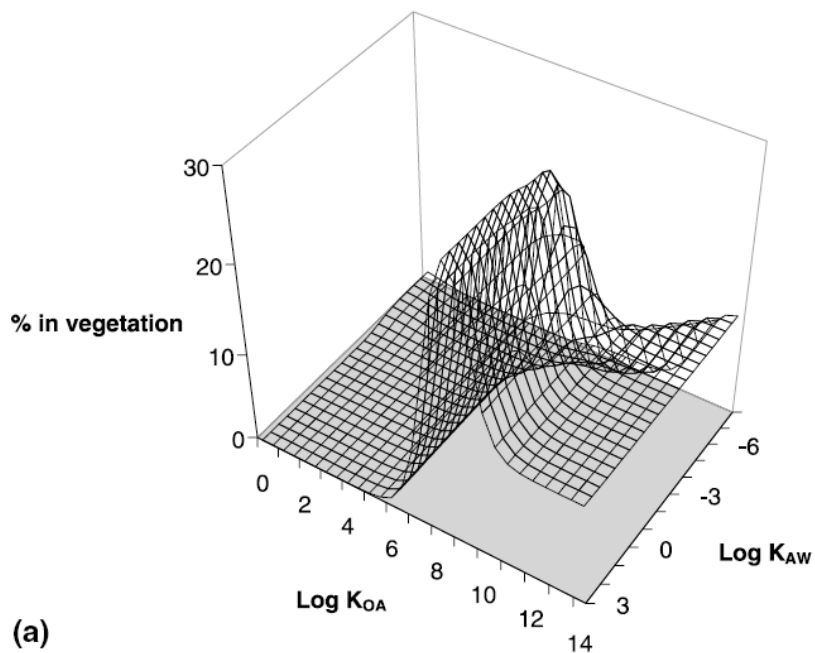
*I.T. Cousins, D. Mackay / Chemosphere 44 (2001) 643–654*



# Rozdělovací koeficient $K_{va}$ (vegetace / vzduch)

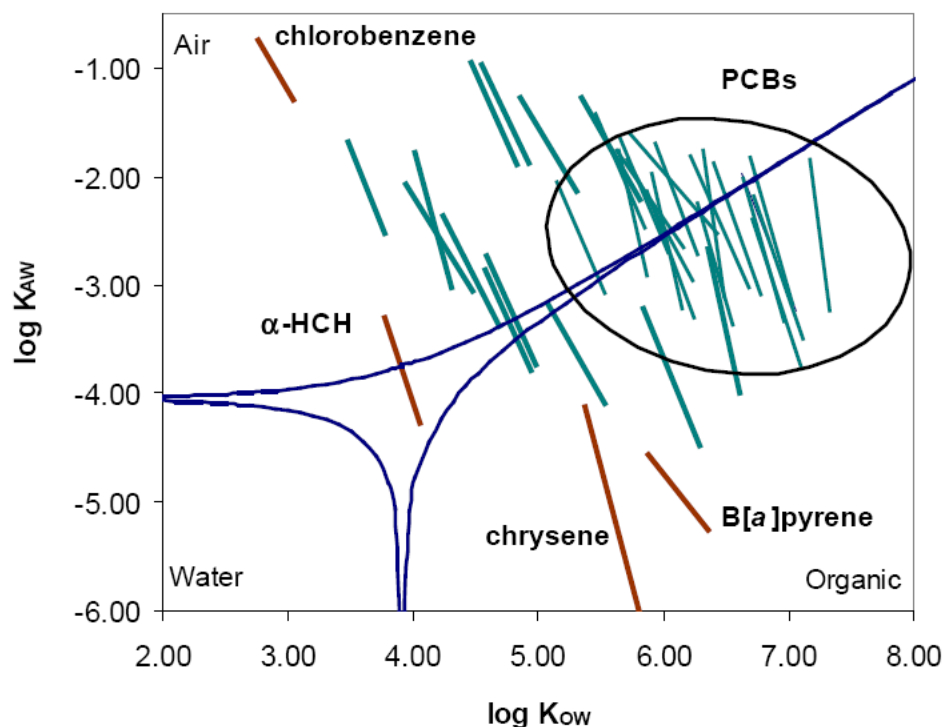
- ▣  $K_{va}$ ,  $K_{fa}$  bývá vyjadřován prostřednictvím  $K_{oa}$
- ▣ Komp, McLachlan 1998:

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



# Rozdělovací koeficient $K_{sw}$ (půda / voda)

- $K_{sw}$  -problematická definice kvůli heterogenitě půdní matrice
- Vzduch, voda, tuhá frakce
- Voda (půdní roztok) obsahuje DOM (rozpuštěná organická hmota)
- POPs jsou vázané na organické hmotě v tuhé matici



Equilibrium distribution map  
5 – 30°C

# Rozdělovací koeficient $K_{sw}$ (půda / voda)

- ▣ Karickhoff, 1979

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

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

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

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

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

# Biokoncentrační koeficient BCF (biota / voda)

## □ Biokoncentrační faktor

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

$$BCF = C_b / C_w$$

## □ Bioakumulační faktor

- Organismy na vyšších úrovních potravního řetězce

$$BAF = C_b / C_w$$

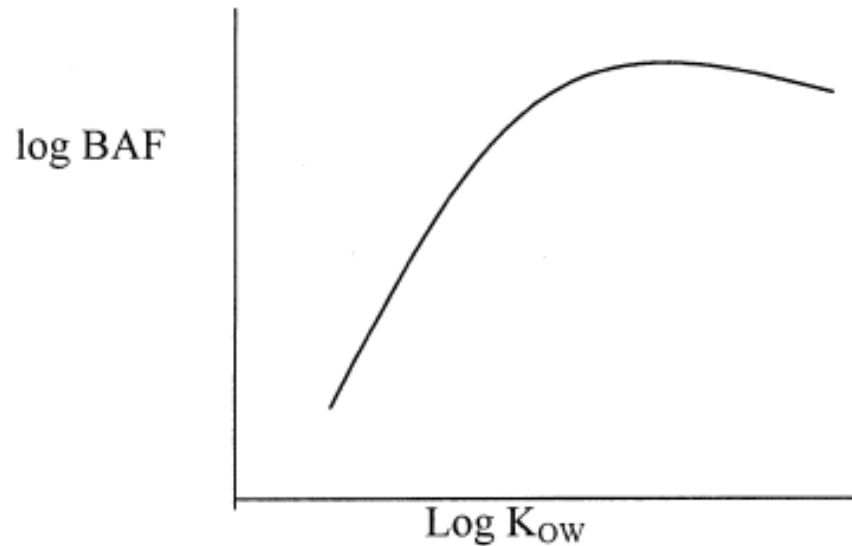
## □ Bioobohacování (biomagnification)

- Podíl koncentrace v organismu ku koncentraci v potravě

$$BMF = C_b / C_d$$

# Biokoncentrační koeficient BCF (biota / voda)

- ▣ **BCF, BAF jsou korelovány s  $K_{ow}$**



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

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

# Rozdělovací koeficienty - shrnutí

- ❑ **RK jsou základem distribučních modelů POPs**
- ❑ **Používají se k popisu dělení polutantu uvnitř kompartmentů mezi jejich složkami**
- ❑ **V případě ustálených rovnovážných modelů popisují také dělení polutantu mezi kompartmenty**
- ❑ **Pomocí rozdělovacích koeficientů můžeme orientačně zjistit dělení polutantů v prostředí, mezi více fázemi a kompartmenty**
- ❑ **Environmentální rovnováha v životním prostředí nastává pouze ojedinele = zjednodušení ve všech distribučních modelech**
  
- ❑ **Rovnovážné modely od nerovnovážných odlišuje přítomnost mezifázového transportu (mezi kompartmenty)**



# Doporučená literatura

- ❑ **Borisover, M. D.; Graber, E. R. Specific interactions of organic compounds with soil organic carbon. *Chemosphere* 1997, 34, 1761-1776.**
- ❑ **Cousins, I.; Mackay, D. Strategies for including vegetation compartments in multimedia models, *Chemosphere* 2001,44, 643-654.**
- ❑ **Cousins, I. T.; Beck, A. J.; Jones, K. C. A review of the processes involved in the exchange of semivolatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *Science of the Total Environment* 1999, 228, 5-24.**
- ❑ **Goss, K.U.; Schwarzenbach, R.P. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science and Technology* 1998,32, 2025-2032**
- ❑ **Hang Xiao; Wania, F. Is vapor pressure or the octanol–air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? *Atmospheric Environment* 2003,37,2867–2878.**
- ❑ **Harner, T; Bidleman, T.F. Octanol–air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology* 1998,32,1494 –502.**
- ❑ **Mackay, D. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach - Second Edition*, Lewis Publishers, Boca Raton Fl. 2001.**