



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Distribuční modely polutantů

1. Úvod do boxových modelů

Jiří Komprda



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Rozdělení distribučních modelů

Různé způsoby dělení modelů

Ustálené vs. neustálené = obsahují časovou proměnnou?

(Statické vs. dynamické)

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

Z fundamentálního hlediska:

Stochastické modely

Deterministické modely

Rozdělení distribučních modelů

Stochastické modely

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

Deterministické modely

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

Použití distribučních modelů polutantů

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

Tvorba modelu

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

Tvorba modelu – základní pojmy

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

Hlavní použití modelů

□ **Predikce**

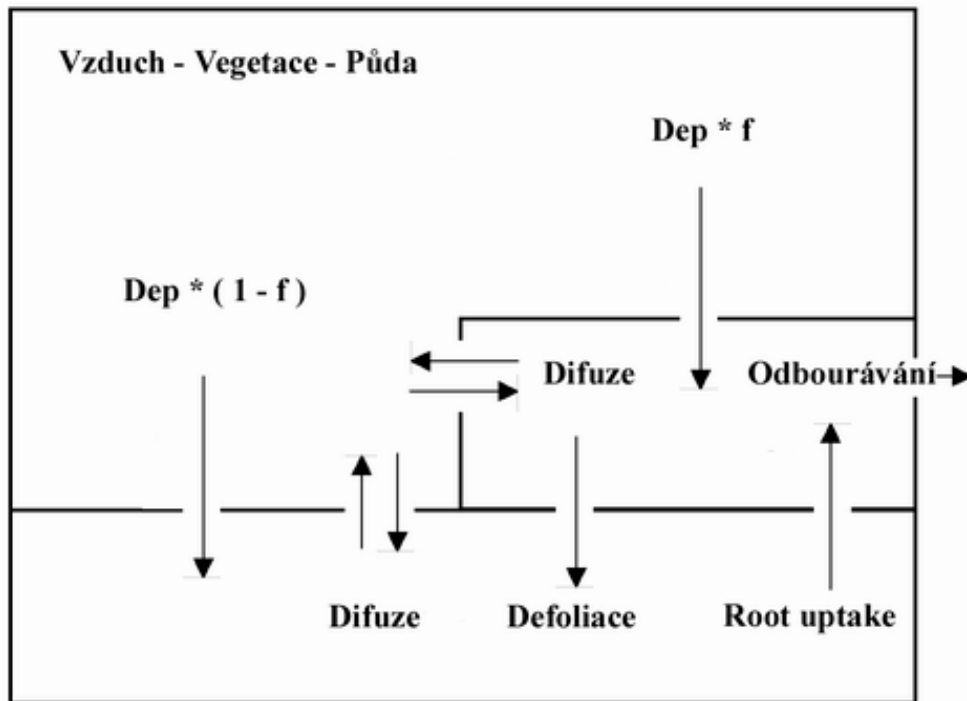
- Je problematická z hlediska validace a testování
- Je nutné mít dostatečně velké datové soubory pro vytvoření, validaci a nezávislé testování

□ **Simulace**

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

Boxové modely

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



Boxové modely

▣ Rovnovážný

- Chemický polutant se rozděluje mezi jednotlivé kompartmenty dle rozdělovacích koeficientů.
- Žádný transport, transformace ani emise

▣ Rovnovážný ustálený

- V modelu jsou zavedeny transformační reakce a emise
- Stále existuje rovnovážné dělení mezi kompartmenty

▣ Nerovnovážný ustálený (steady state)

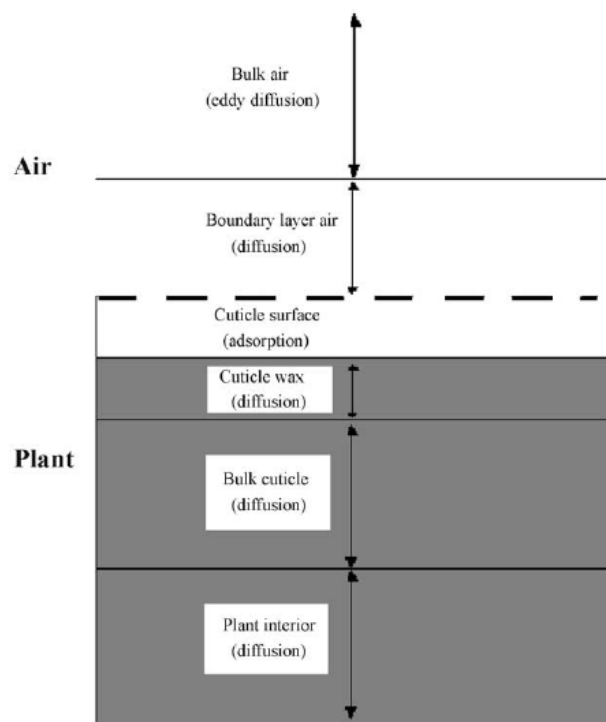
- Mezi jednotlivými kompartmenty existují transportní procesy
- Koncentrace se v čase nemění
- Řešení je založeno na soustavě lineárních rovnic

▣ Nerovnovážný neustálený (unsteady state)

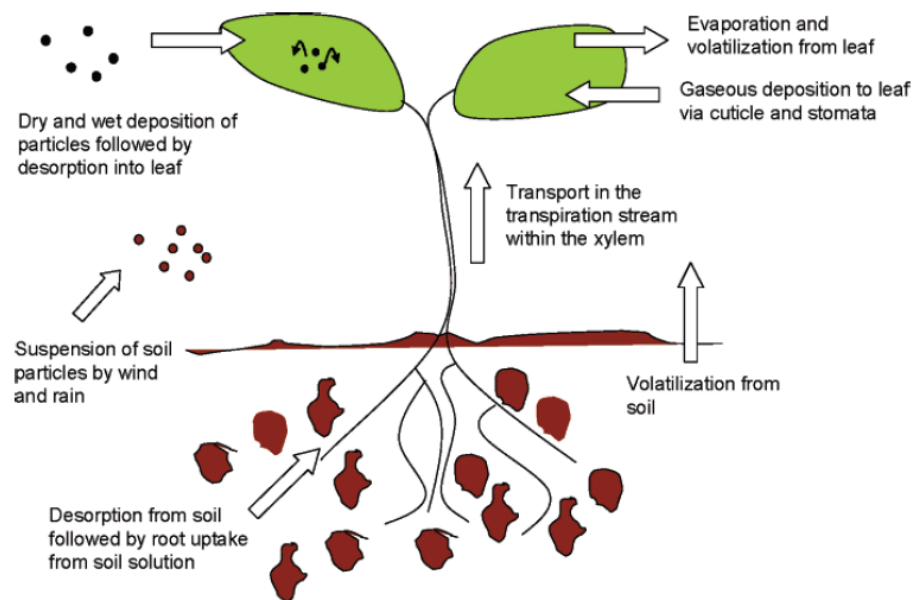
- Koncentrace se mění v čase
- Řešení je založeno na soustavě diferenciálních rovnic

Boxové modely

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

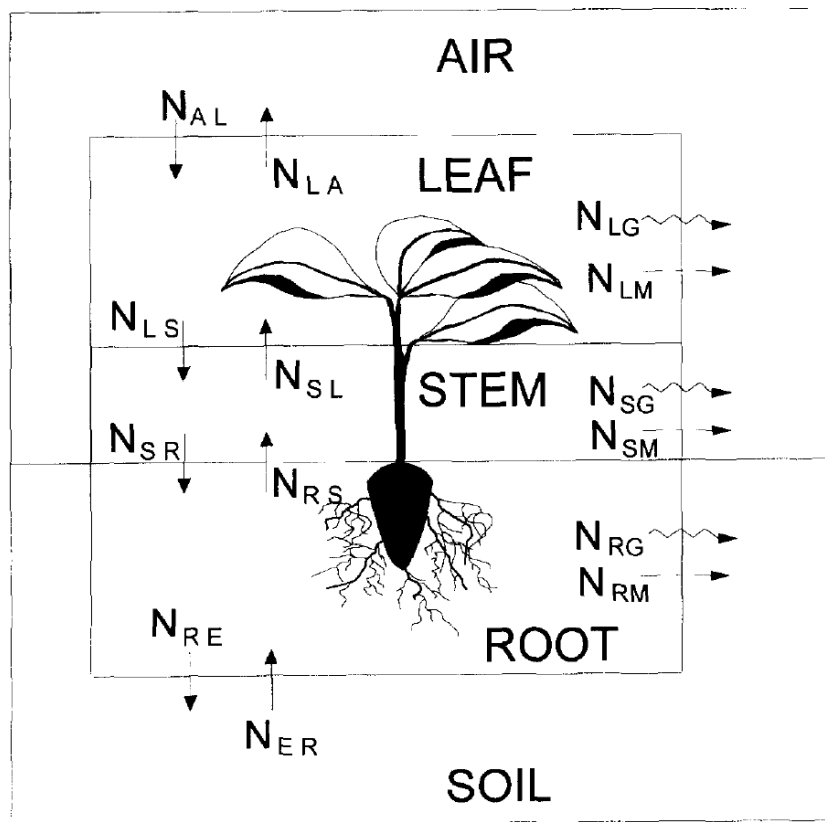


J.L. Barber et al. / Environmental Pollution 128 (2004) 99–138

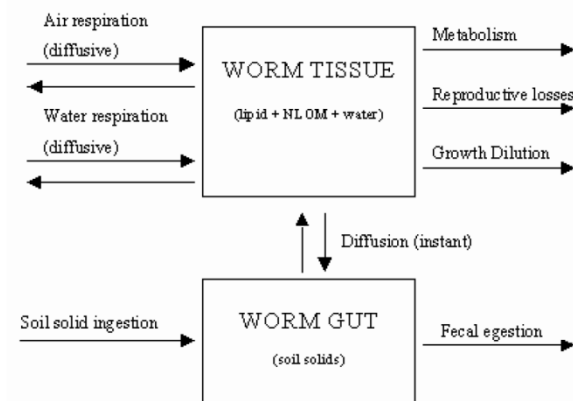
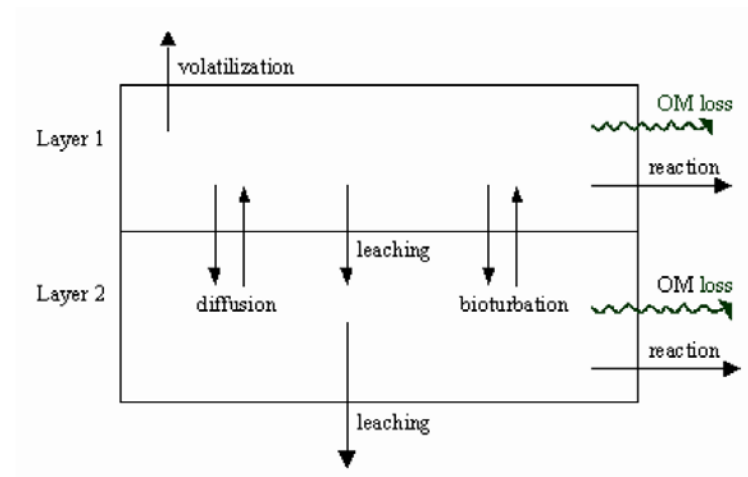


C. Collins et al. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 45-52

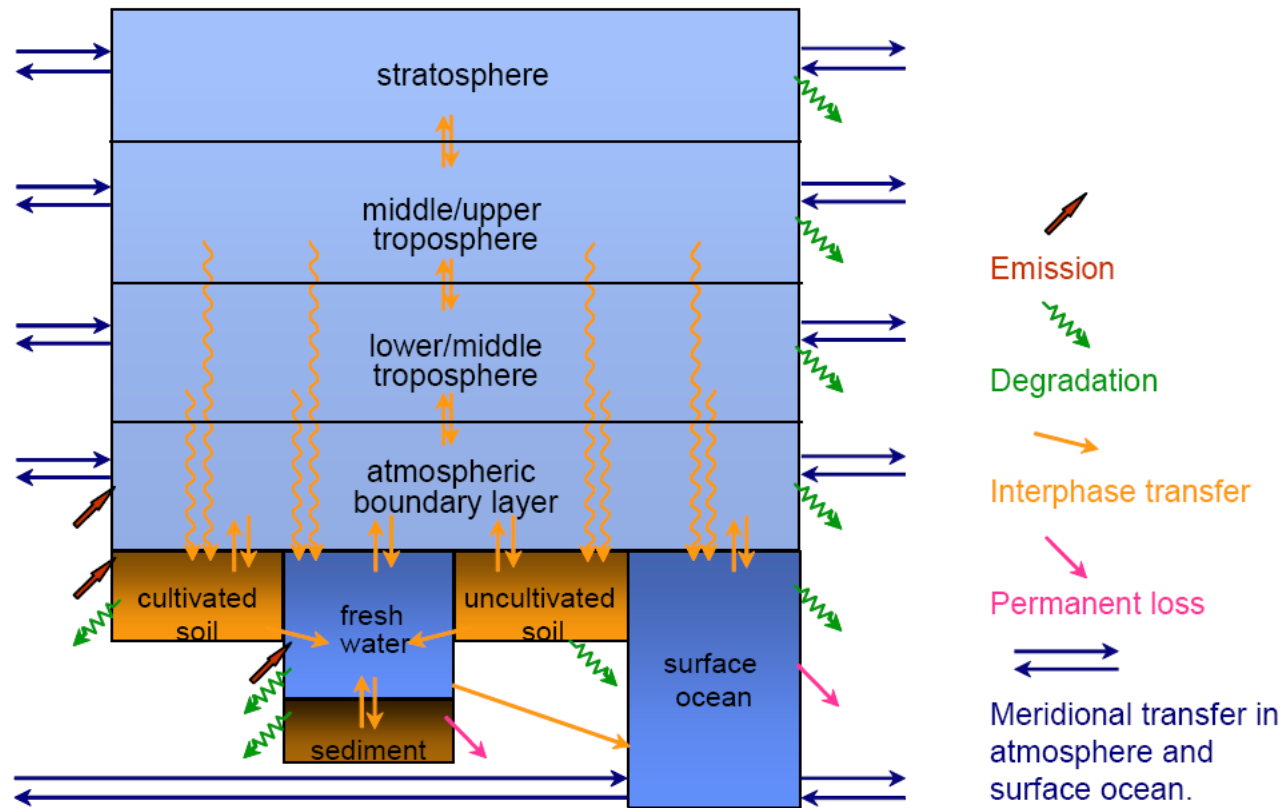
Boxové modely



Hung et al. Chemosphere 35,5, 1997

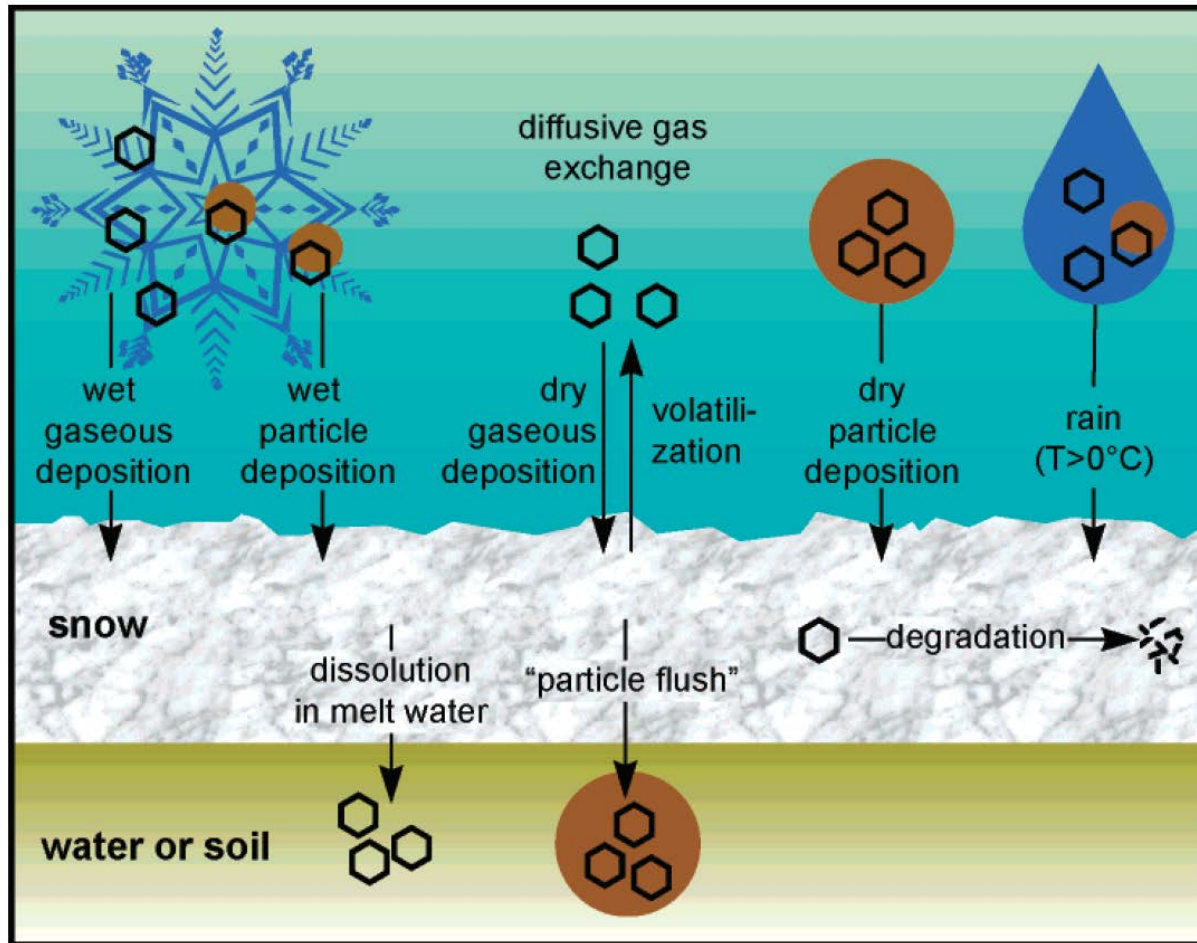


Boxové modely

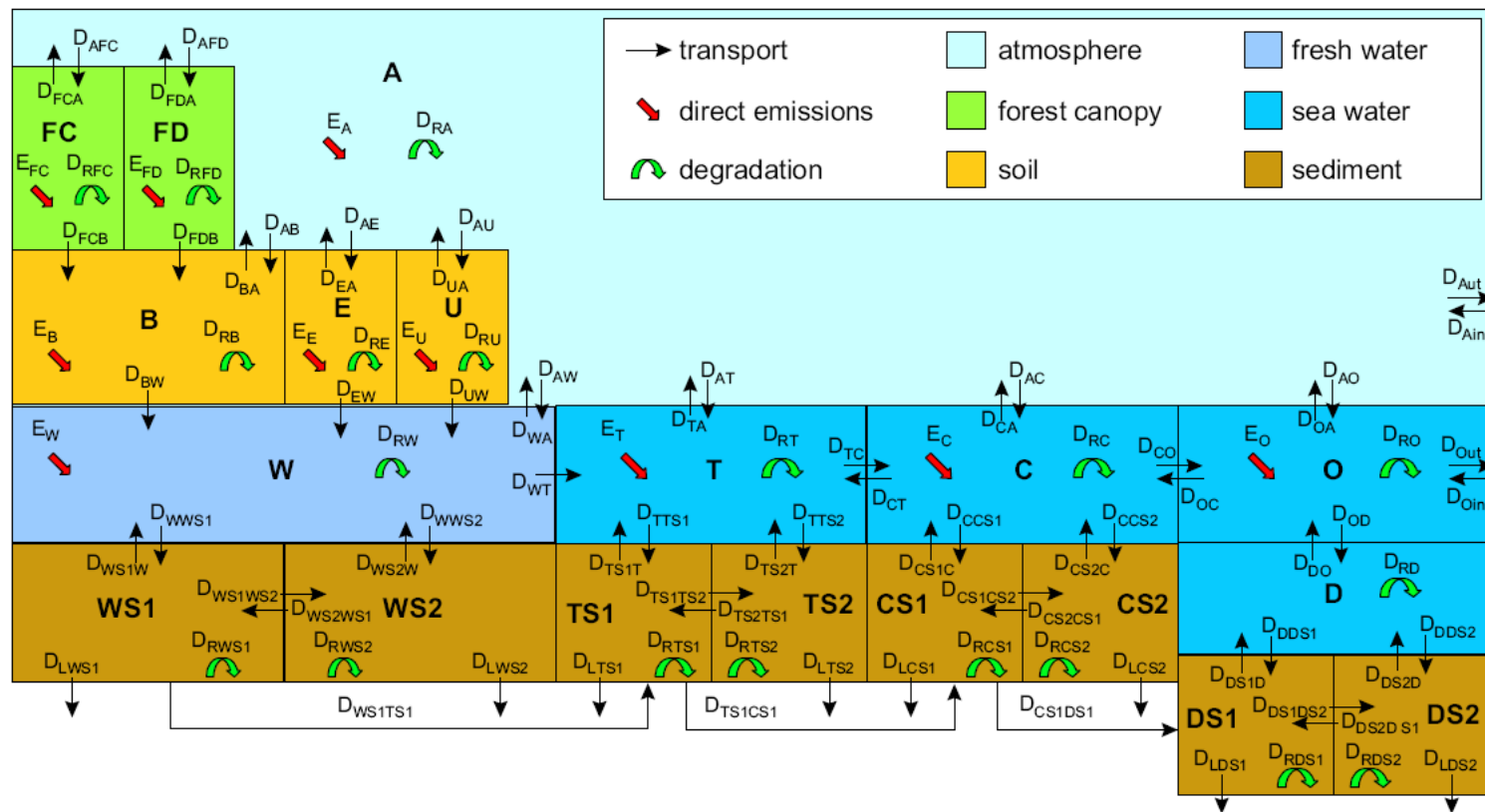


GloboPOP climate zones (Wania et al., 1999)

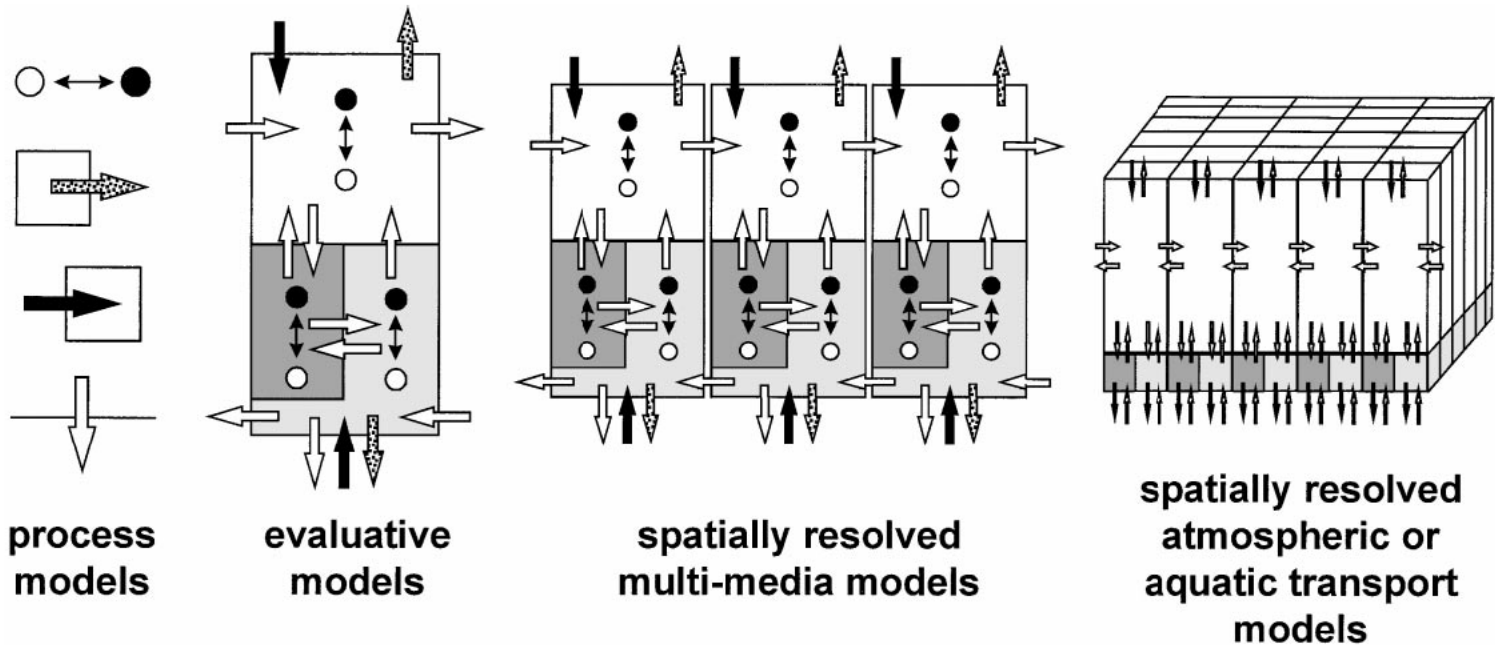
Boxové modely



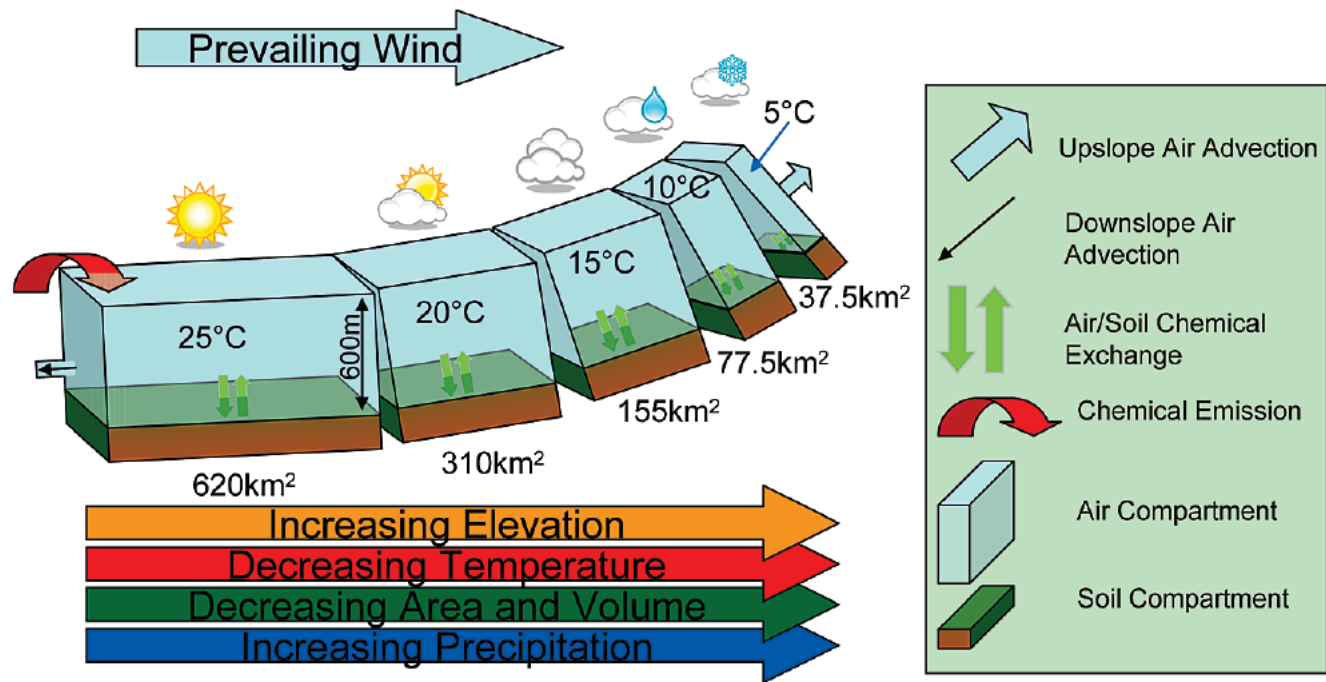
Boxové modely



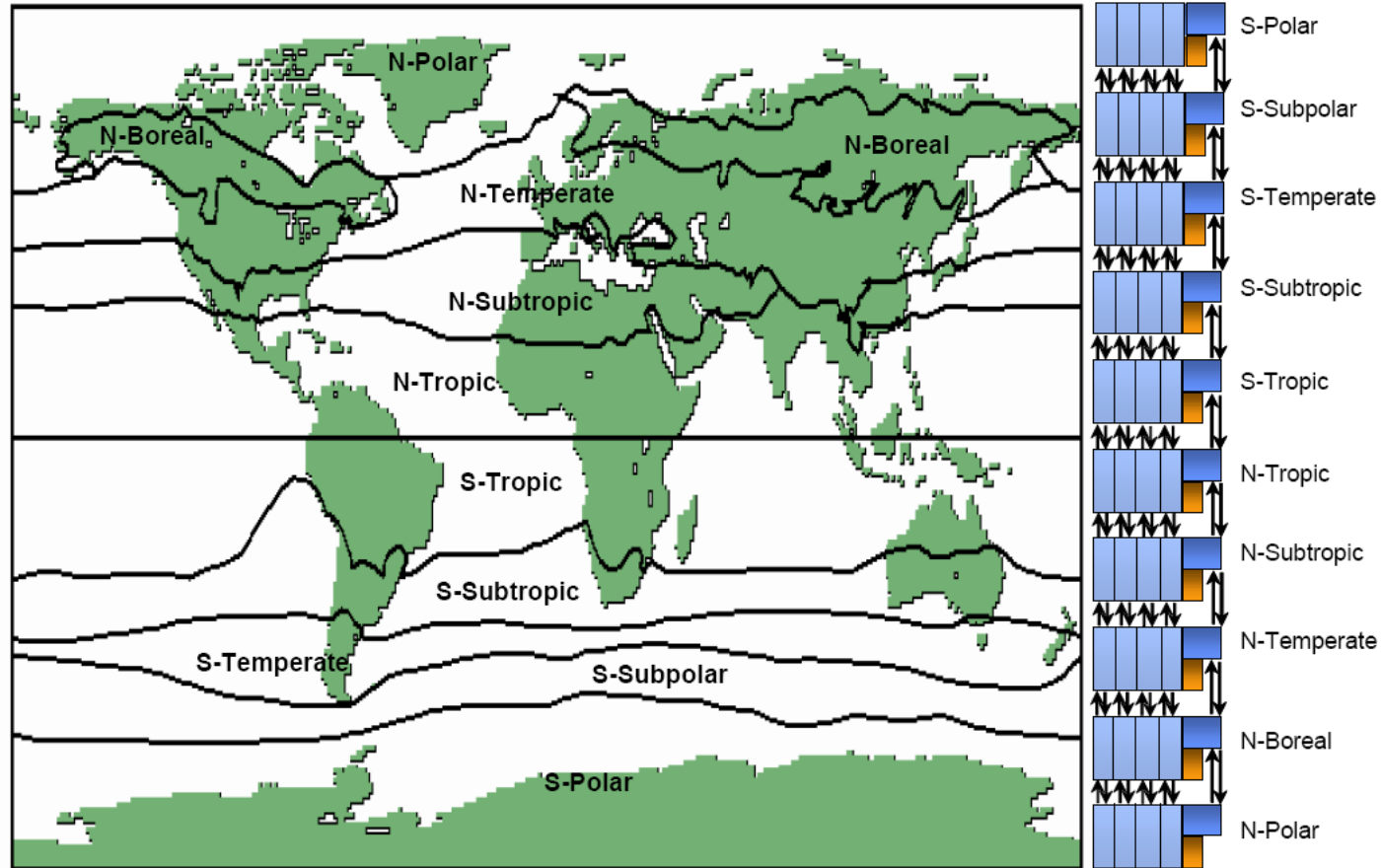
Boxové modely



Boxové modely

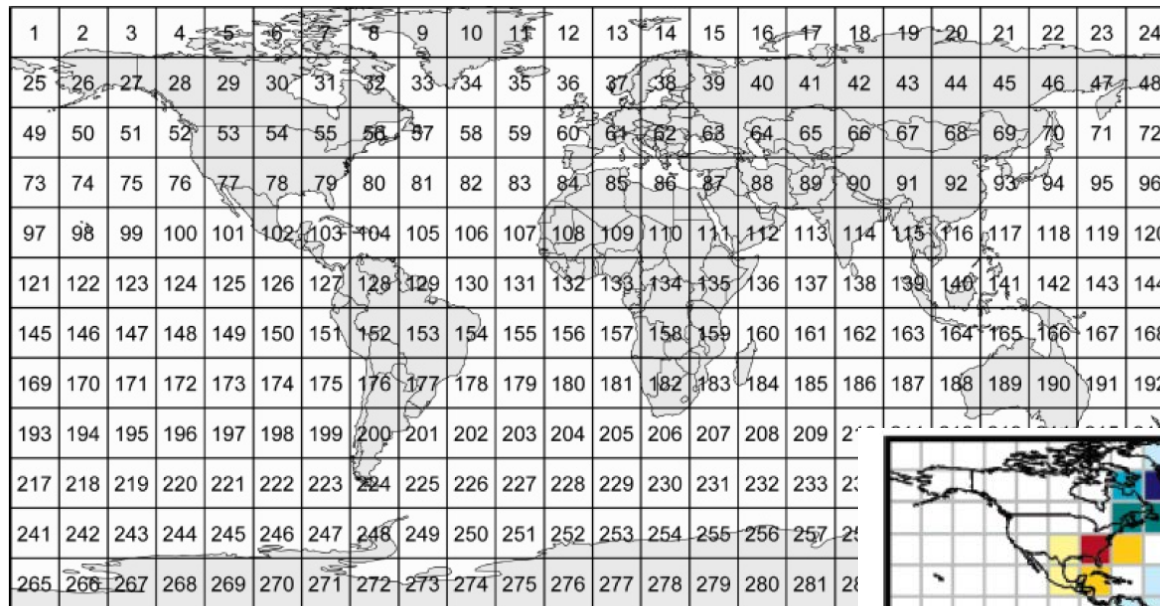


Boxové modely

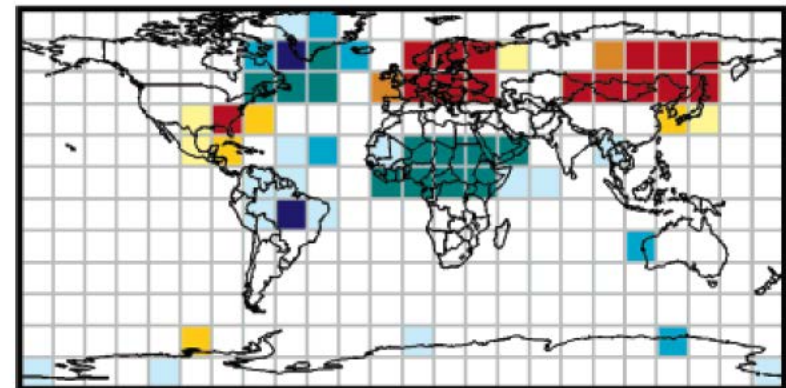


GloboPOP climate zones (Wania et al., 1999)

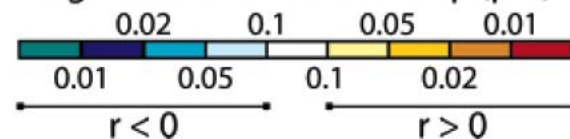
Boxové modely



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



Significance of Relationship ($p <$)



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

Distribuční modely a POPs

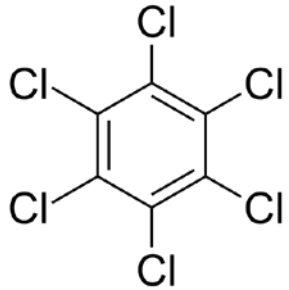
▣ Různý „osud“ polutantů v prostředí

- „Jednoduchý“- polutanty se pohybují pouze mezi několika kompartmenty (2), nebo uvnitř jednoho
- Multifázové chování POPs

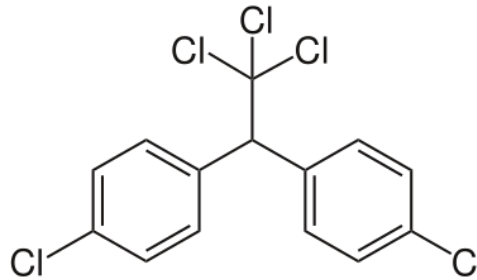
▣ Persistentní organické polutanty

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

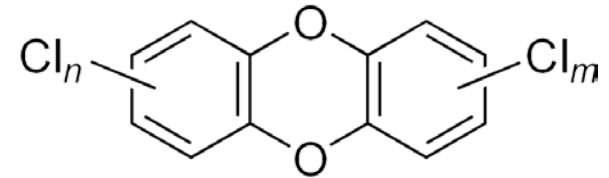
Distribuční modely a POPs



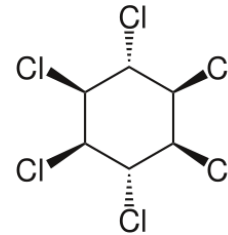
hexachlorbenzen



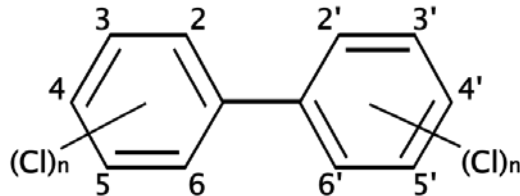
DDT



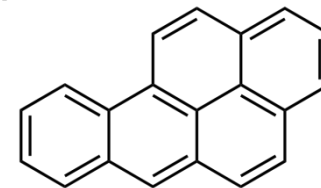
PCDD



hexachlorcyklohexan



polychlorované bifenyly



polycyklické aromatické uhlovodíky
B(a)P

Distribuční modely a POPs

□ Persistence

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

□ Lipofilita

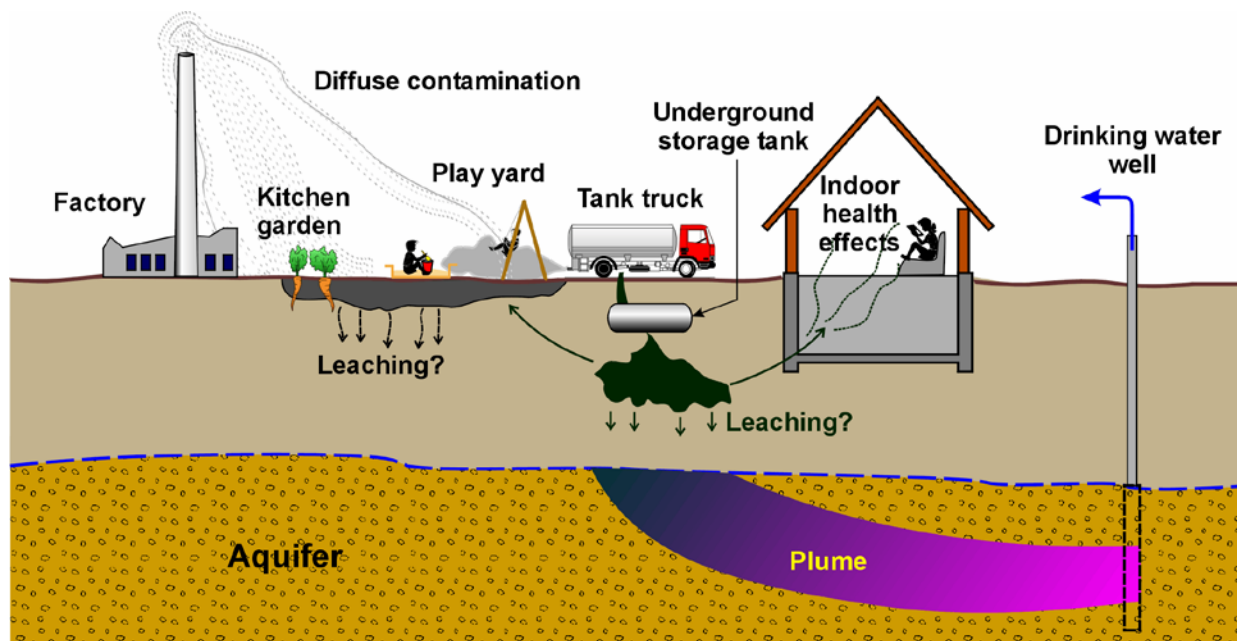
- Nepochární sloučeniny, preferují lipidickou fázi
- Málo těkavé, preferují terestrické systémy
- lipofilita + persistence = bioakumulace

□ Toxicita

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

Osud POPs v prostředí

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



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

Doporučená literatura

- ❑ **Mackay, D. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach - Second Edition, Lewis Publishers, Boca Raton Fl. 2001.**
- ❑ **Mackay, D. et al. An introduction to multimedia models. CEMC Report No. 2001/02**
- ❑ **Ramaswami, A.; Milford, J.B.; Mitchell, J. Small. Integrated environmental modeling. Pollutant transport, fate and risk in the environment. John Wiley and sons. INC. 2005**
- ❑ **Schnoor, J.L. Environmental modeling. Fate and transport of pollutants in water, air and soil. Wiley-Interscience. 1996**