



# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(10)

Environmentální abiotické rovnováhy

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**[holoubek@recetox.muni.cz](mailto: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

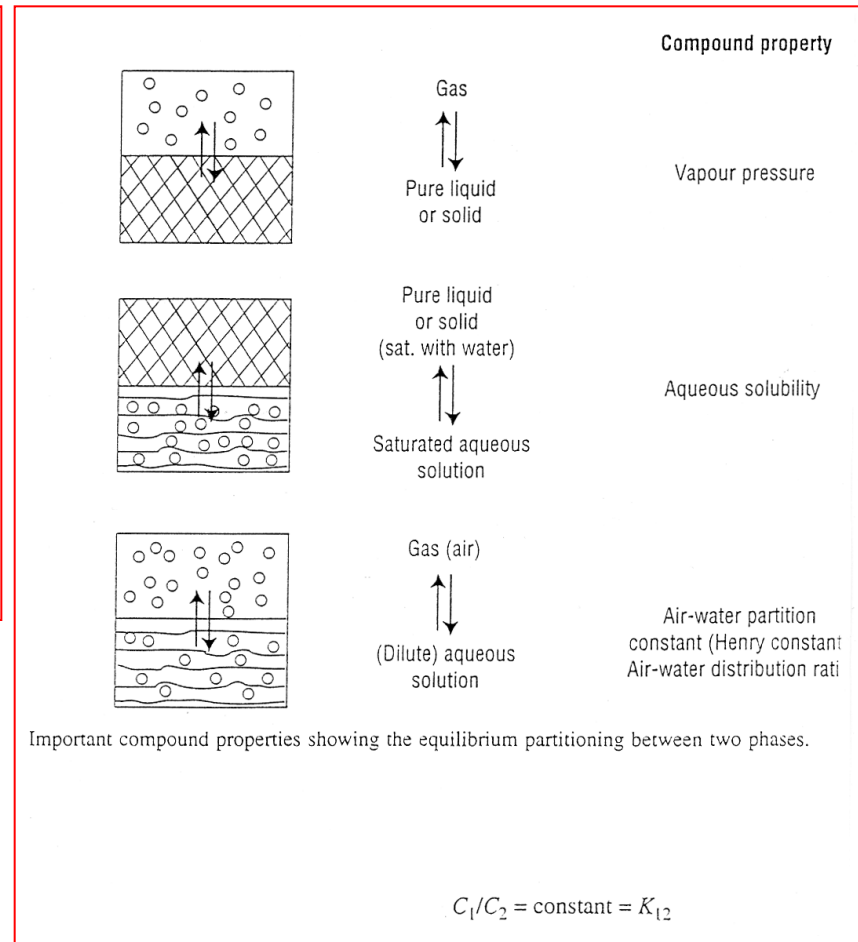
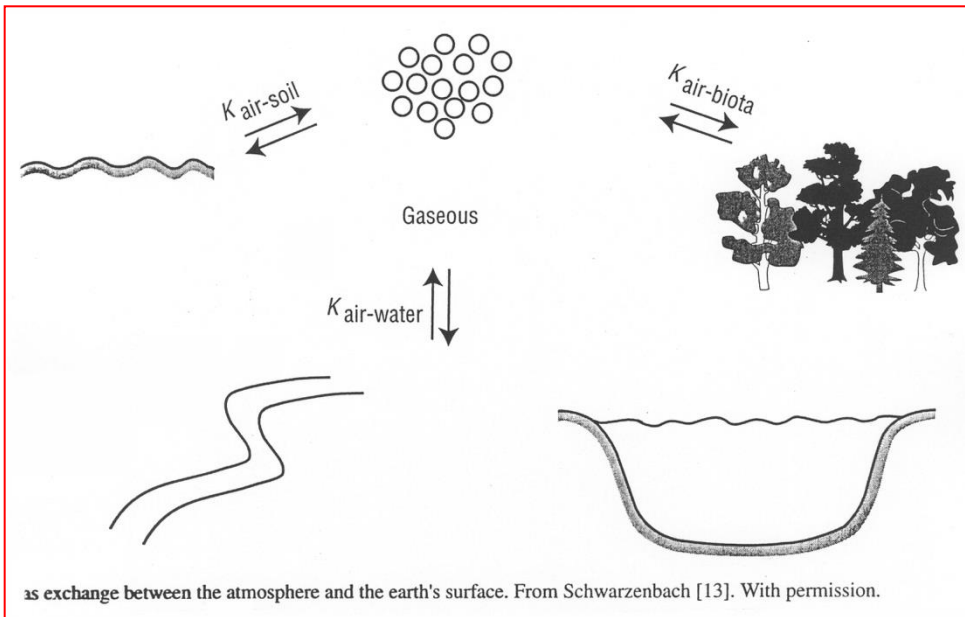
Rovnováha vzduch-půda

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

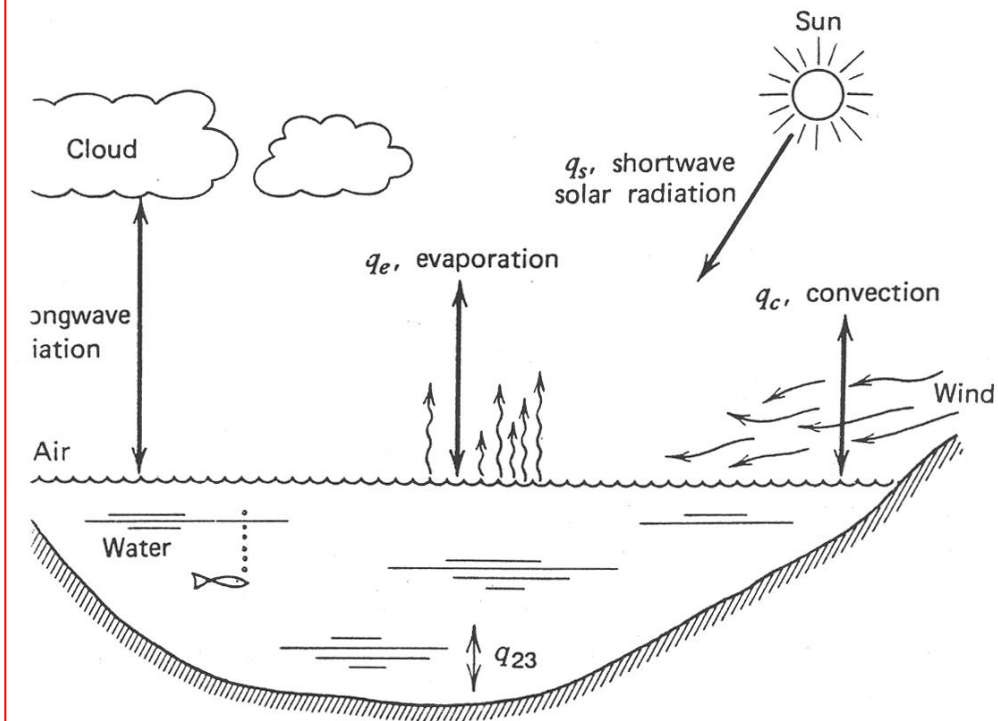
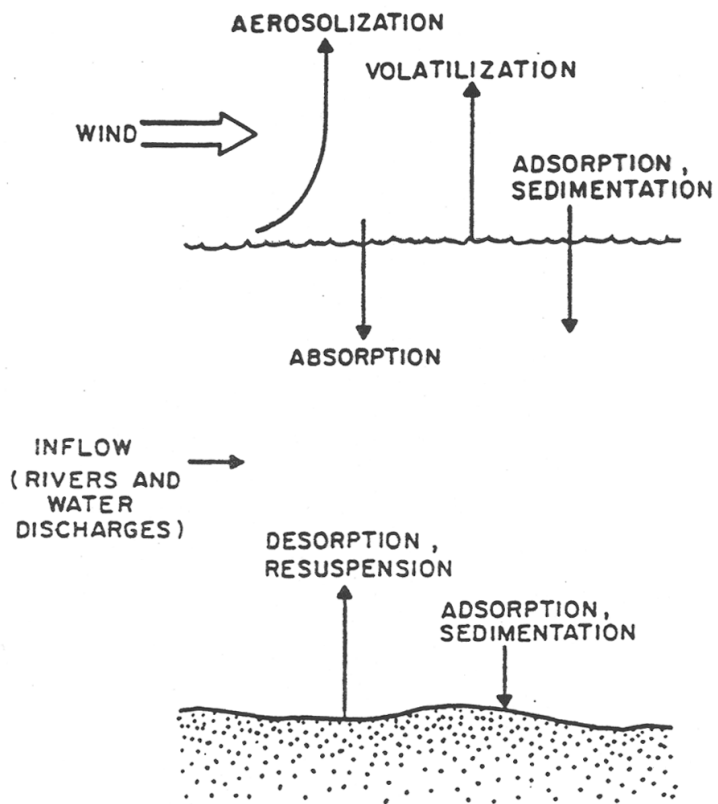
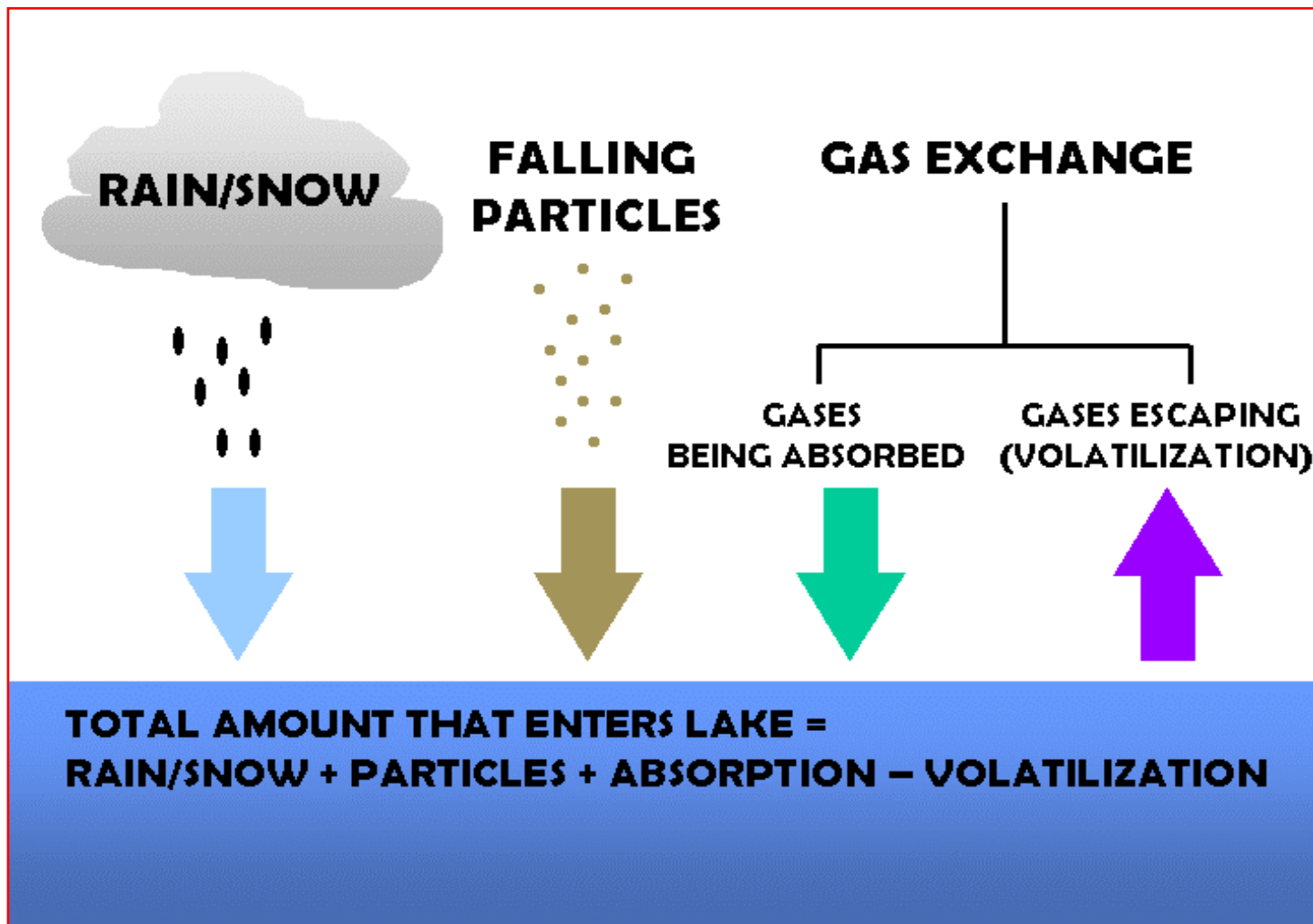


Figure 4.3-1. Heat and energy transfers at the air–water interface.

# 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 –  $R_V$  [mol.l<sup>-1</sup>.hod<sup>-1</sup>]:**

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

Koncentrace ve vodě [mol.l<sup>-1</sup>]

Konstanta rychlosti těkání [hod<sup>-1</sup>]

# Rovnováha vzduch – voda

**System:** 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

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

$$c_p = \lambda * p_p$$

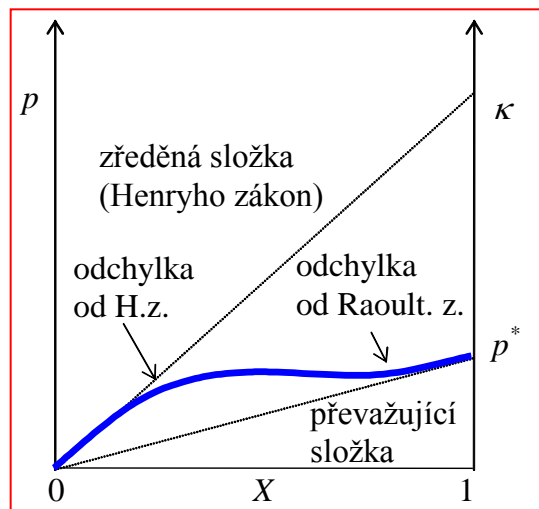
$\lambda =$  Bunsenův koeficient rozpustnosti

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<sub>w</sub>** = koncentrace látky ve vodě, mol.m<sup>-3</sup>

# Henryho zákon – poměr distribuce vzduch – voda

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

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

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

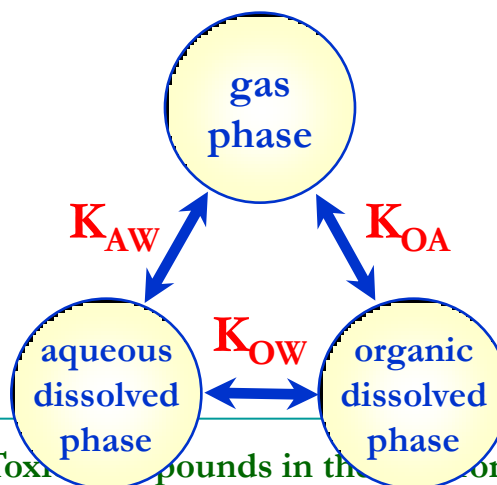
# Získání Henryho konstanty

1. Výpočet z nasyceného tlaku par a rozpustnosti.

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

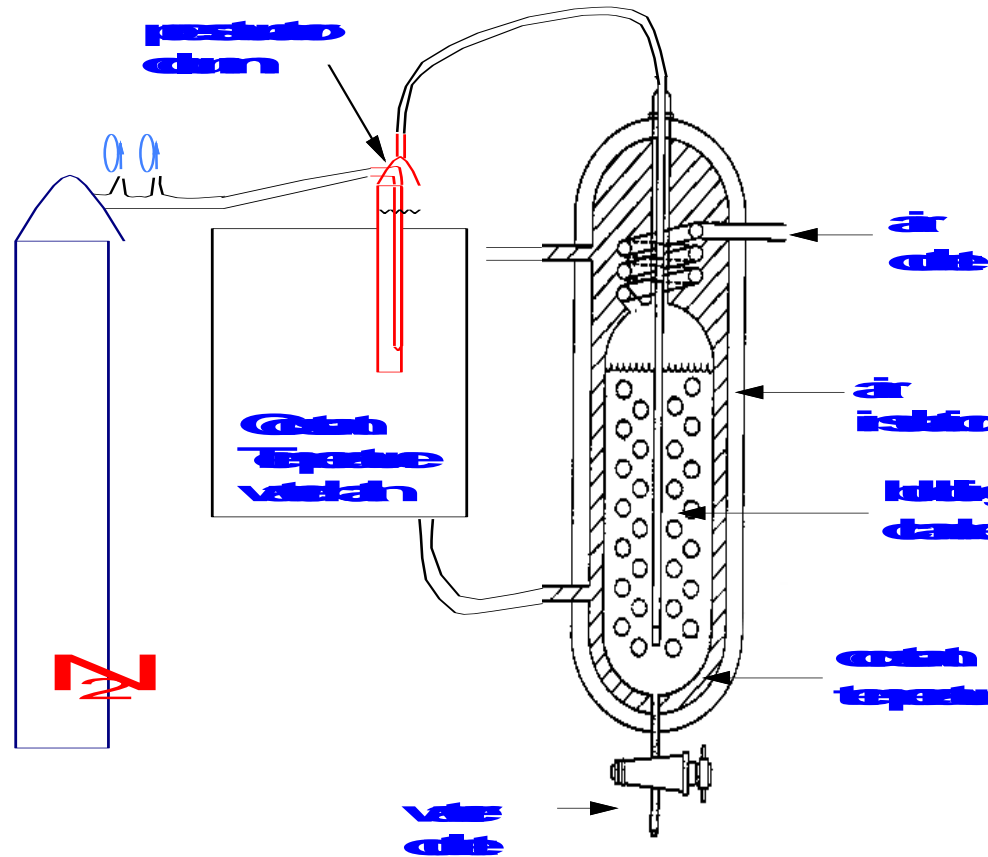
2. Výpočet z rozdělovacích koeficientů oktanol-voda ( $K_{OW}$ ) a oktanol-vzduch ( $K_{OA}$ ):

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



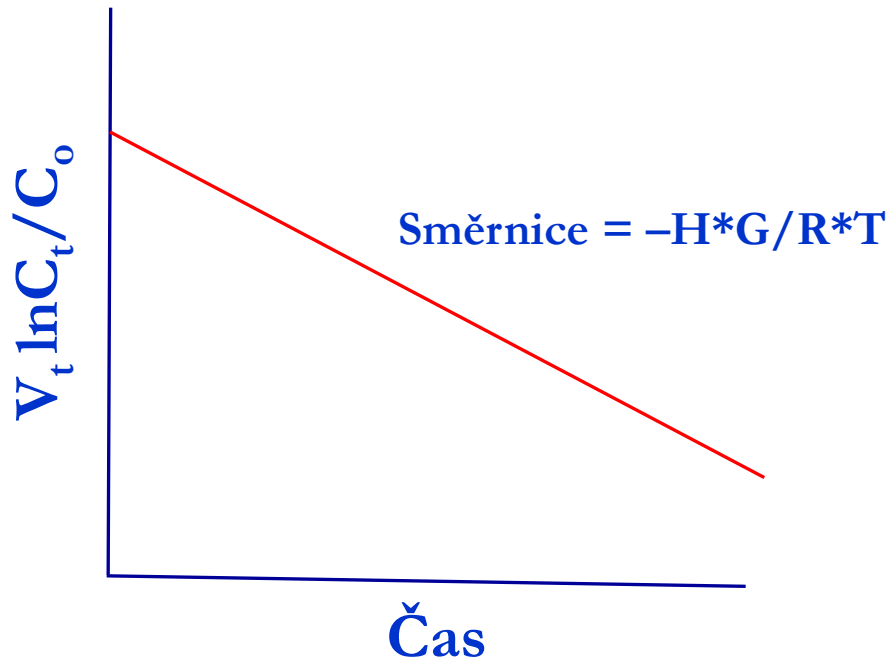
# Získání Henryho konstanty

## 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

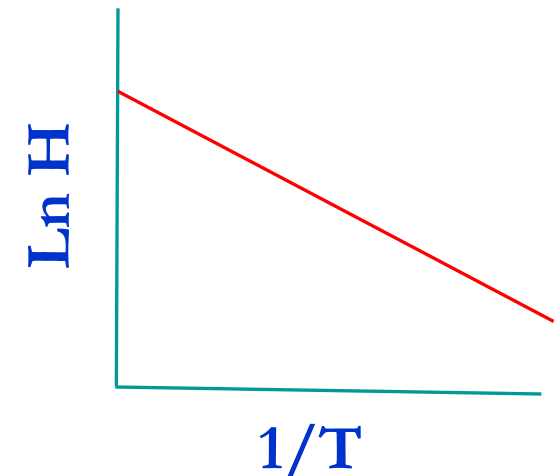
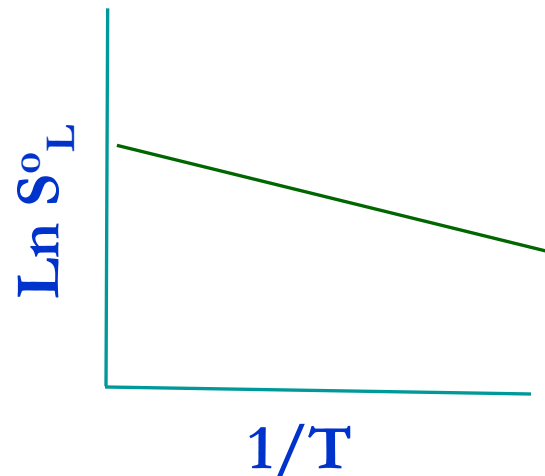
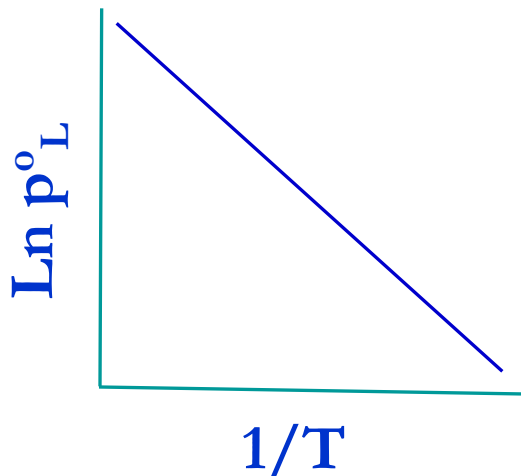
$$\ln p^{\circ}_L = -DH_{\text{vap}}/RT + b_{\text{vap}}$$

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

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

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

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



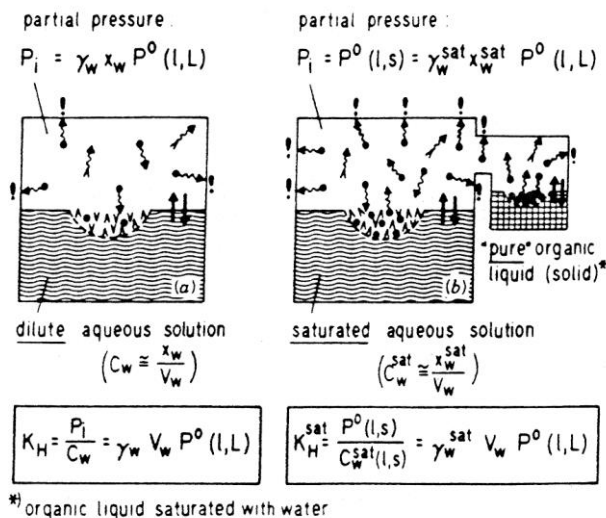
# Teplotní závislosti pro Henryho konstantu

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

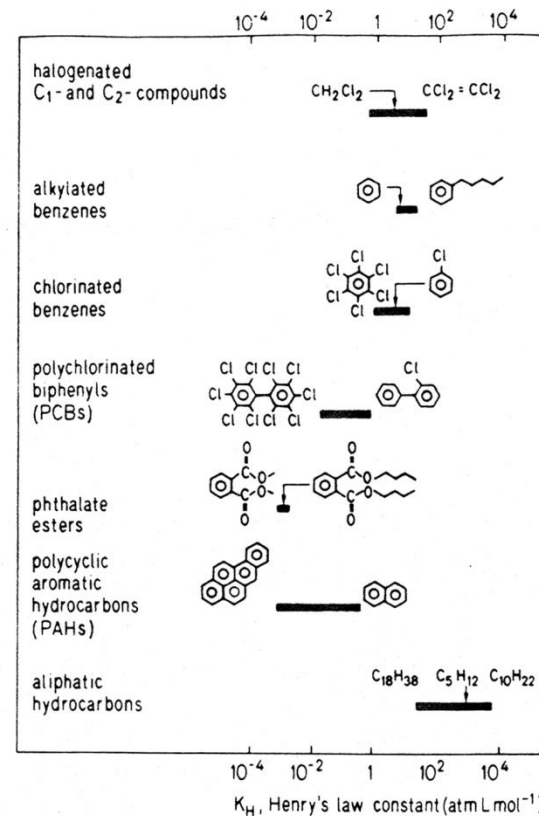
Rozpustnost kyslíku ve vodě, parciální tlak = 0.21 atm ( $2,1 * 10^4$  Pa)

Teplota [°C]	Rozpustnost [ml O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> 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



# Henryho zákon – poměr distribuce vzduch – voda

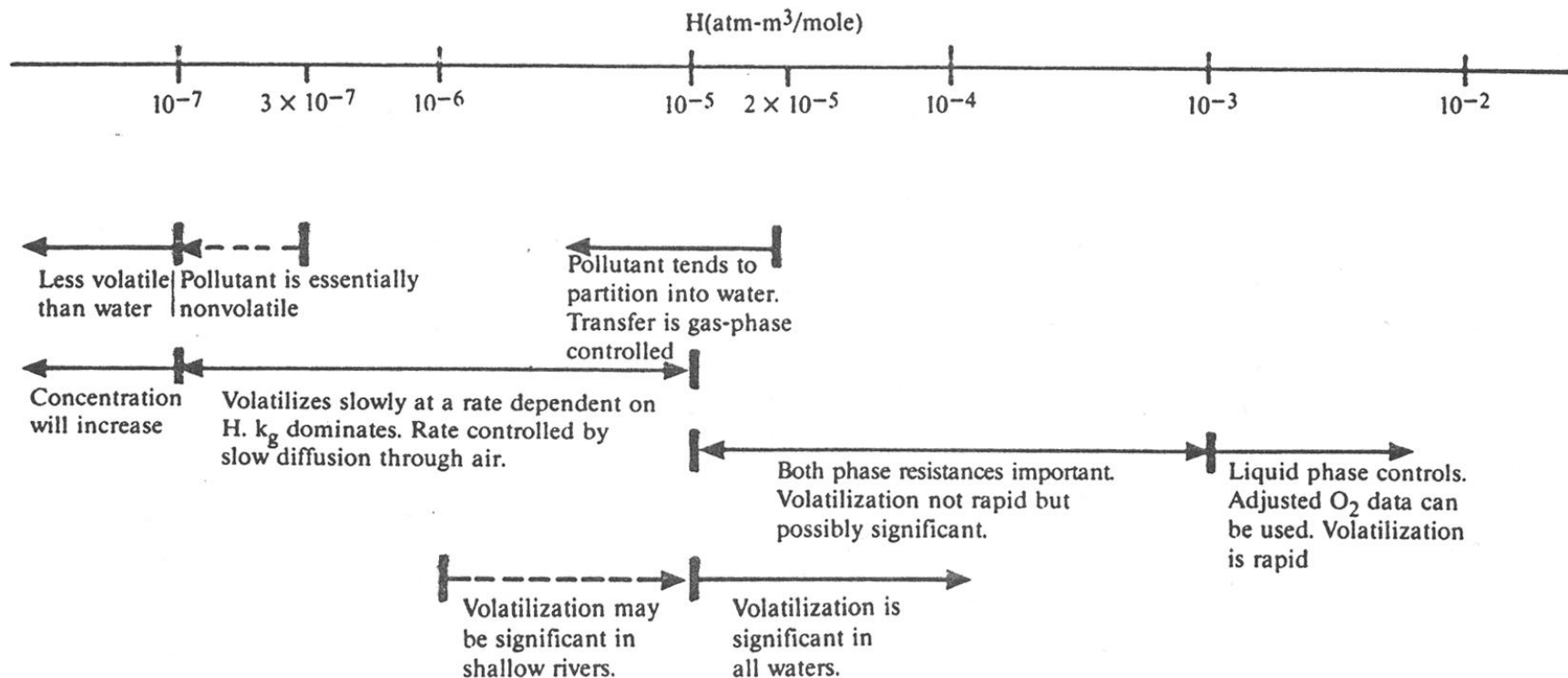
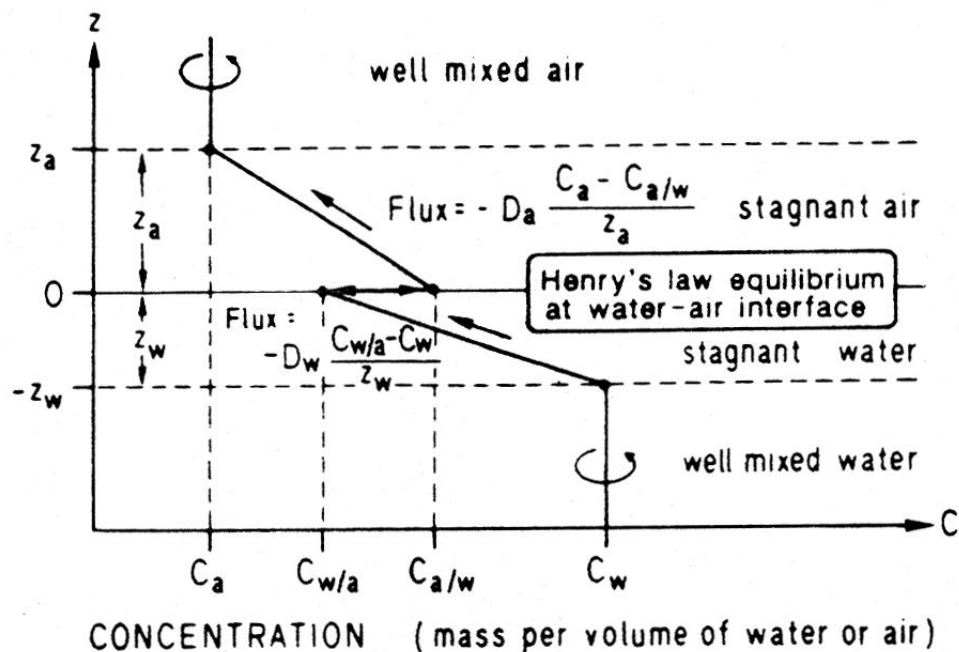


Fig. 6.6. Volatility characteristics associated with various ranges of Henry's Law constant ( $H$ ). Reproduced from Thomas (1982).

# 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.

# Rozhraní vzduch – voda

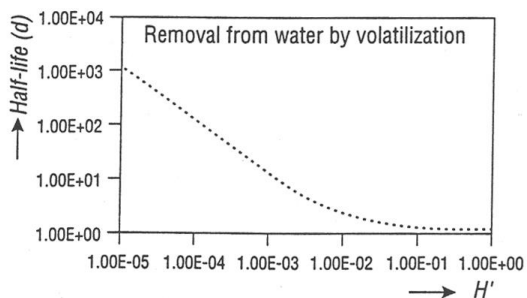


Figure 3.13. Half-lives for the removal of a substance by volatilization from a body of water (depth 2 m), plotted for different values of the dimensionless Henry's law constant.

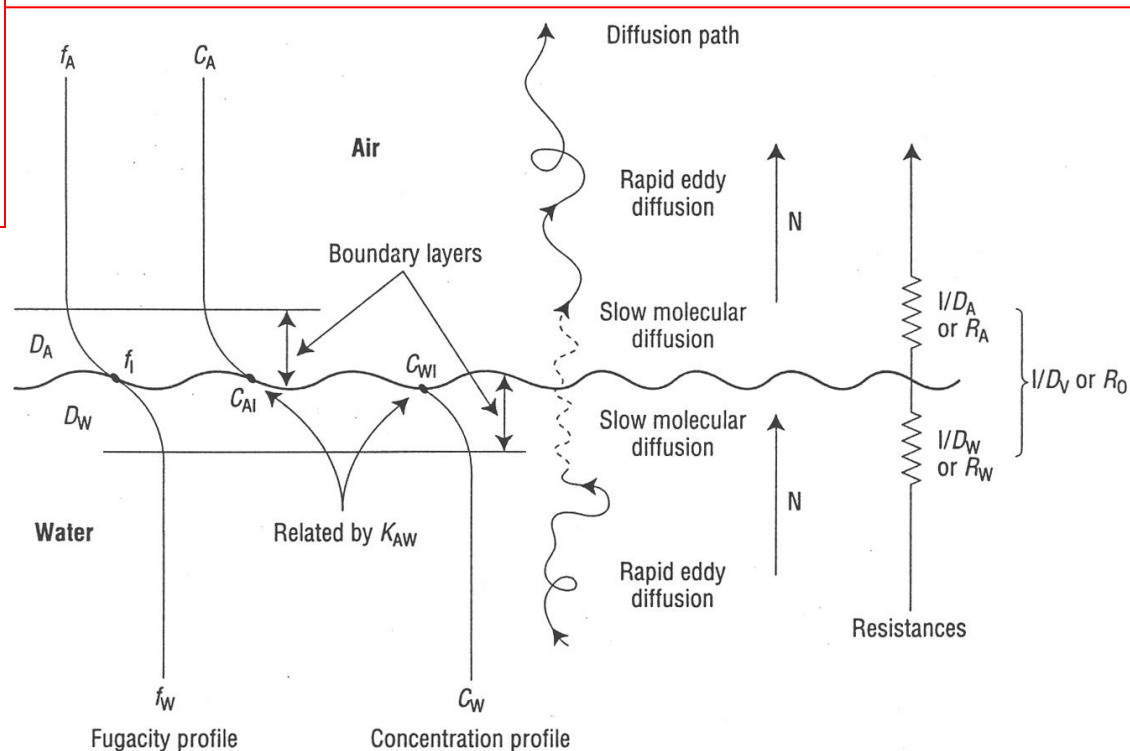


Figure 3.12. Mass transfer of a chemical between two phases, air and water, according to the two resistances concept described by Mackay [1]. Reprinted by permission of Lewis Publishers, an imprint of CRC Press, Boca Raton, Florida.

# 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 těkat 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  $m \cdot s^{-1}$ ).

# 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<sup>-1</sup>]

ABSORB = rychlost odstraňování látky z ovzduší absorpcí [mol.s<sup>-1</sup>]

AREA<sub>W</sub> = plocha rozhraní vzduch-voda [m<sup>2</sup>]

K<sub>W</sub> = celkový koeficient přenosu hmoty (založený na přenosu z vody) [m.s<sup>-1</sup>]

K<sub>A</sub> = celkový koeficient přenosu hmoty (založený na přenosu z ovzduší) [m.s<sup>-1</sup>]

K<sub>AW</sub> = bezrozměrná konstanta distribuce [m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>]

C<sub>W</sub> = koncentrace látky ve vodě [mol.m<sup>-3</sup>]

C<sub>A</sub> = koncentrace látky ve vzduchu [mol.m<sup>-3</sup>]

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  $10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  pro  $kaw_A$  a  $10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$  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:

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

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

$\text{DEPTH}_{\text{W}}$  = hloubka vodního sloupce [m]

Různé látky s různou Henryho konstantou vytěkávají různými rychlostmi.

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



# Výměna plynných POPs v systému vzduch - voda

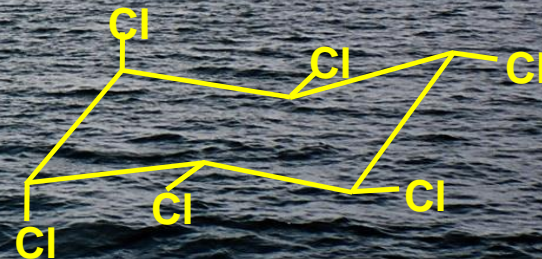
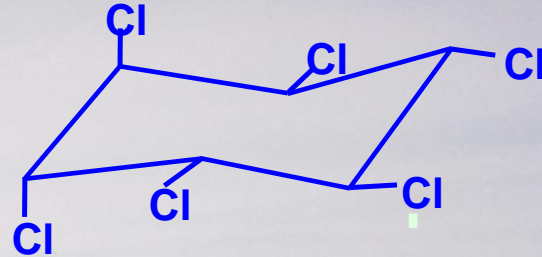
## Proč ?

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.

$\alpha$ -hexachlorcyklohexan ( $\alpha$ -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  $\text{mol m}^{-3}$

# 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 different<sup>1</sup>?

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

Henry's law constant at  
water temperature

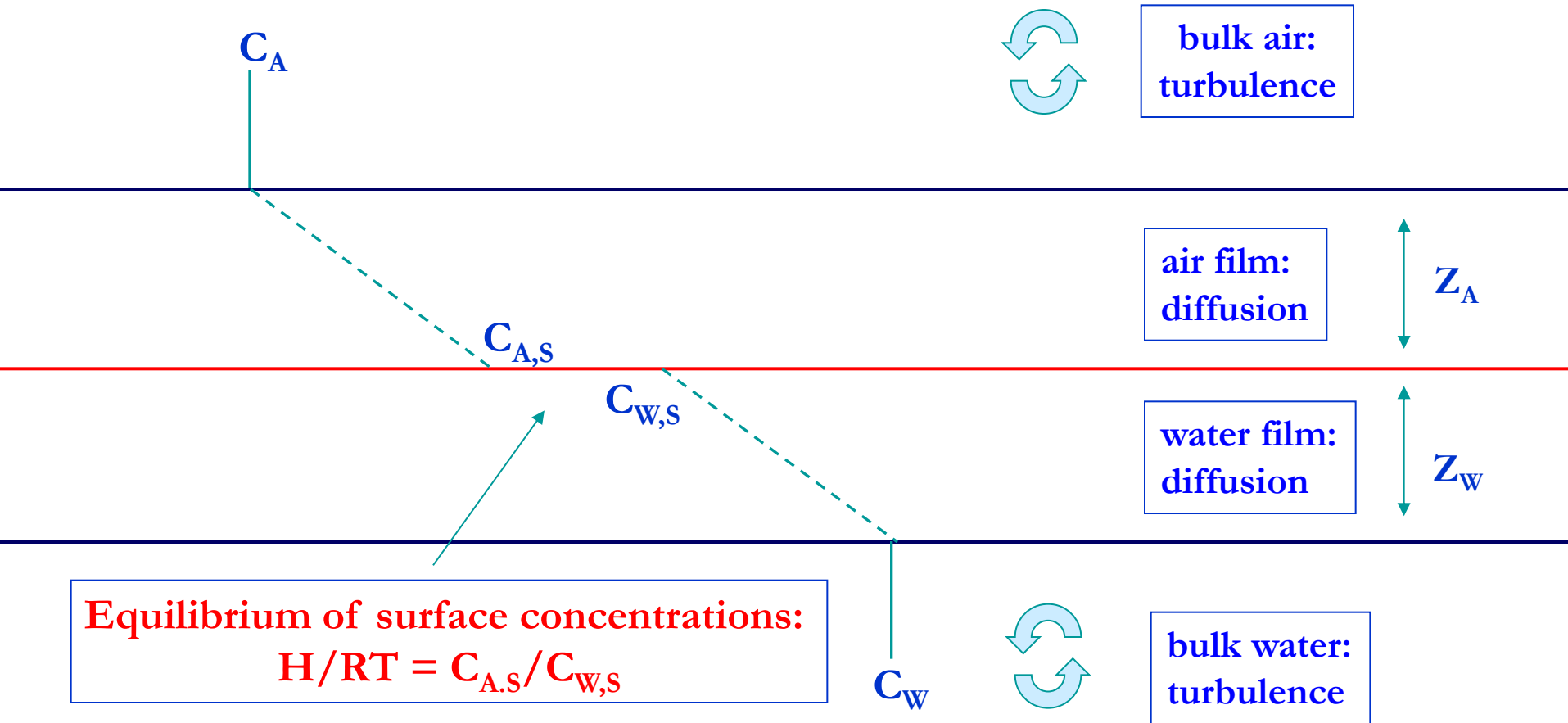
air temperature

<sup>1</sup> See: Wania, F. et al., Environ. Pollut. 102: 3-23 (1998)

# 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<sup>1,2</sup>



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.**



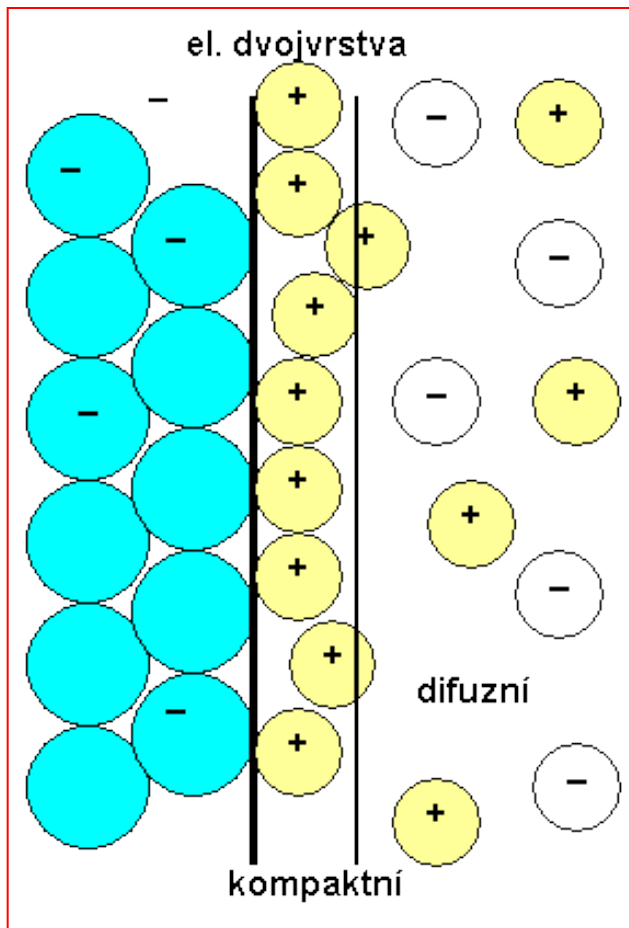
# Sorpce

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).

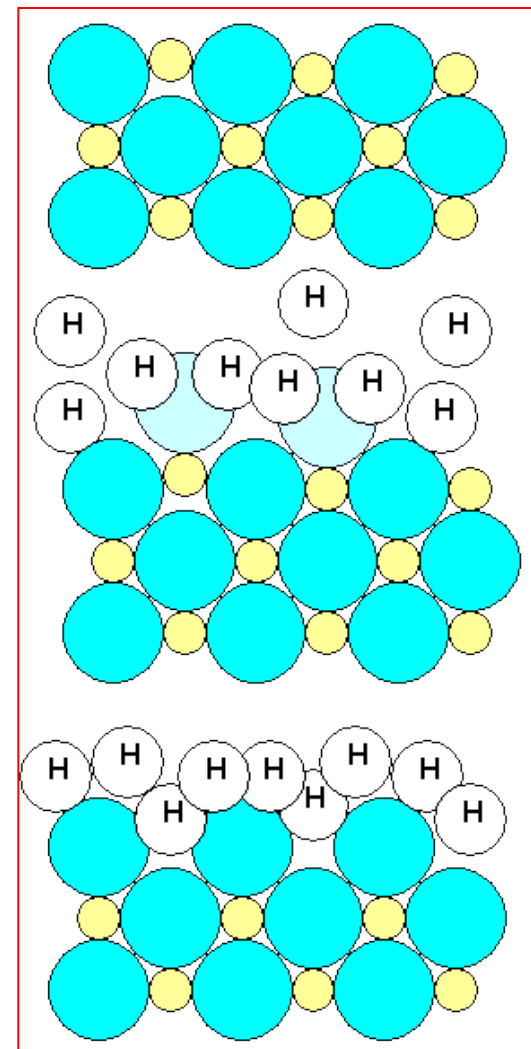
**Množství adsorbované látky v mezifázi**, připadající na jednotku povrchu, se mění podle povahy adsorbentu i adsorbátu a závisí na tlaku nebo koncentraci podle toho jedná-li se o adsorpci plynu nebo rozpuštěné látky.

# Povrchy



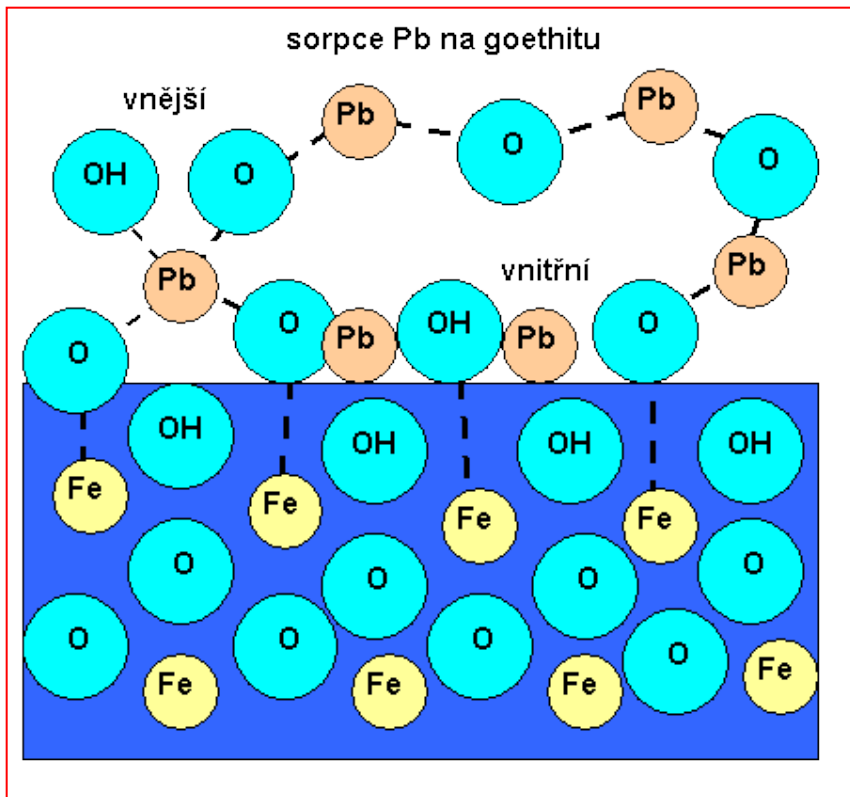
Elektrická dvojrstva

## Iontová výměna

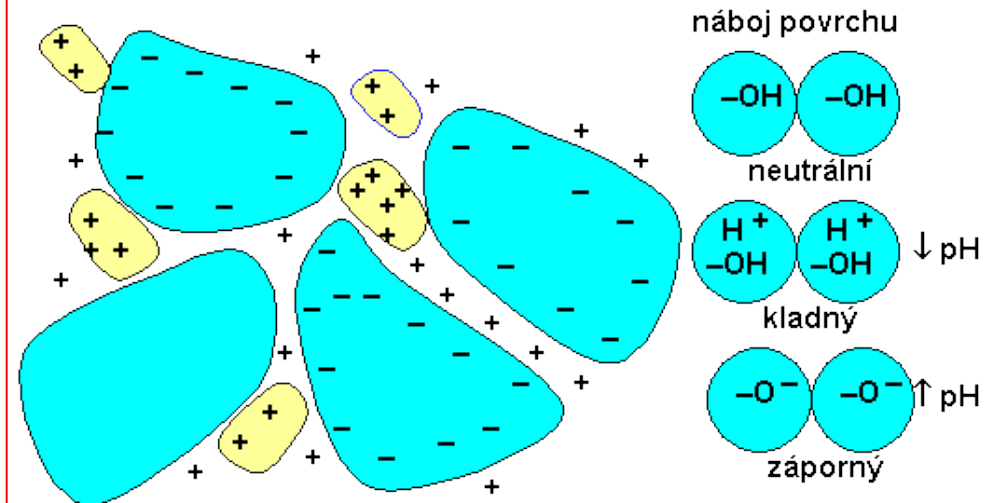


# Povrchy

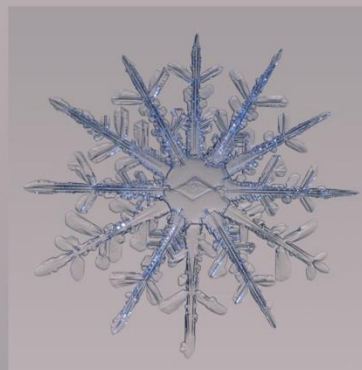
## Sorpce



## 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<sup>-1</sup>,
- 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<sup>-1</sup>,
- 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.

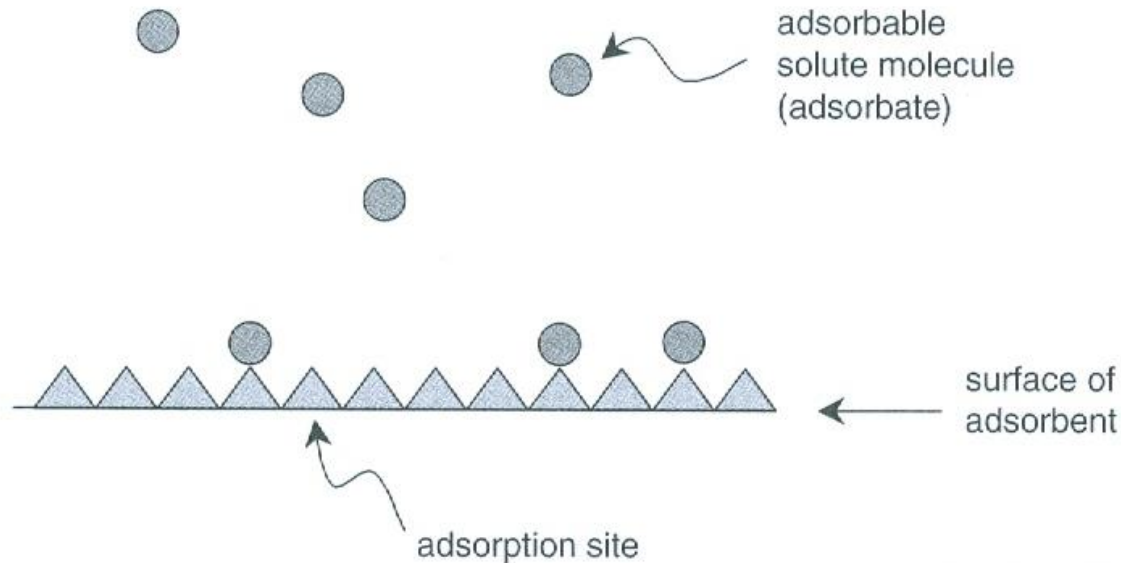


# Adsorpční isotermy

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

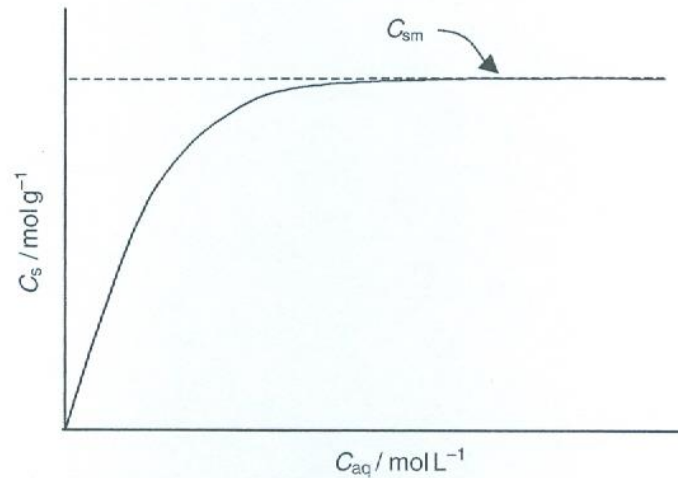
- ↪ na tuhém povrchu existuje zcela určitý počet adsorpčních center – za rovnováhy ustavené při libovolné teplotě a tlaku plynu je jistý podíl  $q$  těchto center obsazen adsorbovanými molekulami a podíl  $1 - q$  je neobsazen,
- ↪ na každém centru může být zachycena jen jedna molekula adsorbátu,
- ↪ 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.

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

# Lagmuirova isoterma

$$\theta = \frac{C_s}{C_{sm}} = \frac{bC_{aq}}{1 + bC_{aq}} \quad (14.5)$$

Further algebraic manipulations provide another useful form (eqn 14.9) of the relation

$$C_s = \frac{bC_{aq}C_{sm}}{1 + bC_{aq}} \quad (14.6)$$

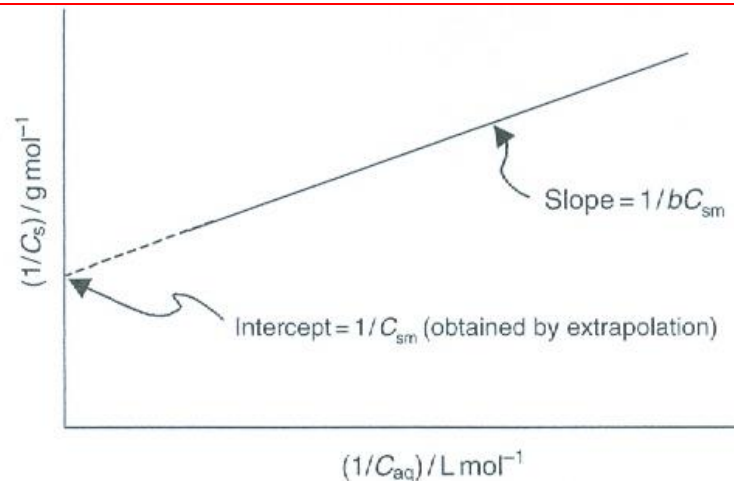
$$\frac{1}{C_s} = \frac{1 + bC_{aq}}{bC_{aq}C_{sm}} \quad (14.7)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} + \frac{bC_{aq}}{bC_{aq}C_{sm}} \quad (14.8)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{sm}} + \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} \quad (14.9)$$

When plotted, eqn 14.9 produces a linear plot that may be used to obtain values of  $C_{sm}$  and  $b$  (Fig. 14.10).

# Lagmuirova isoterma



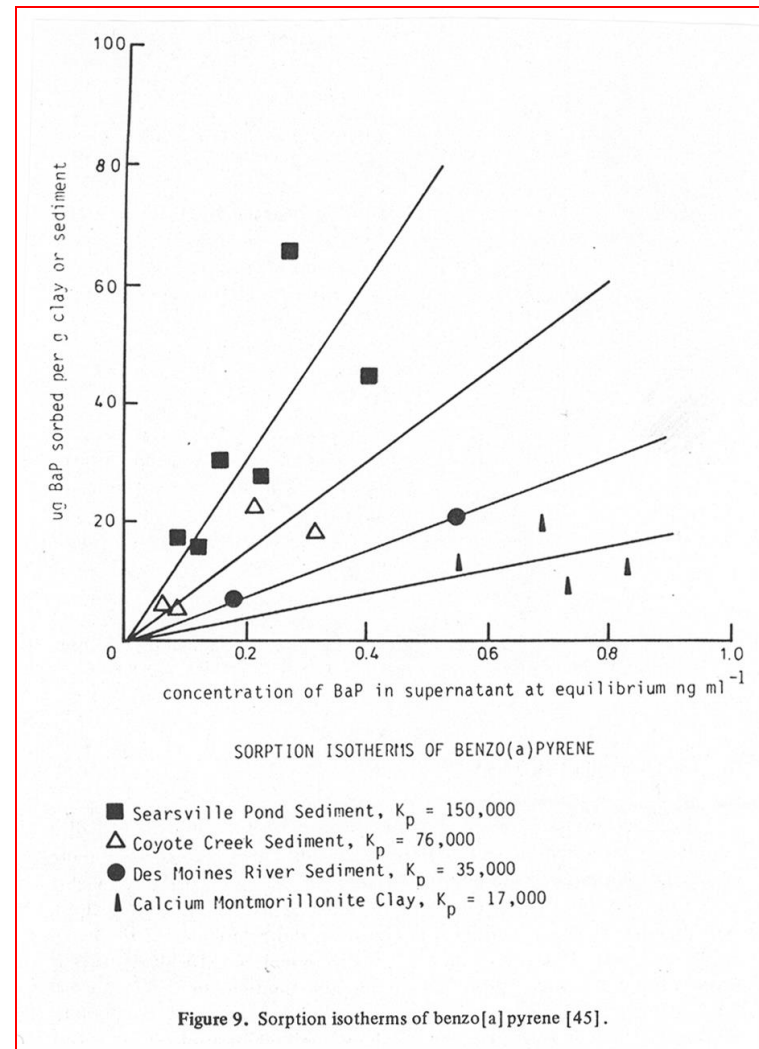
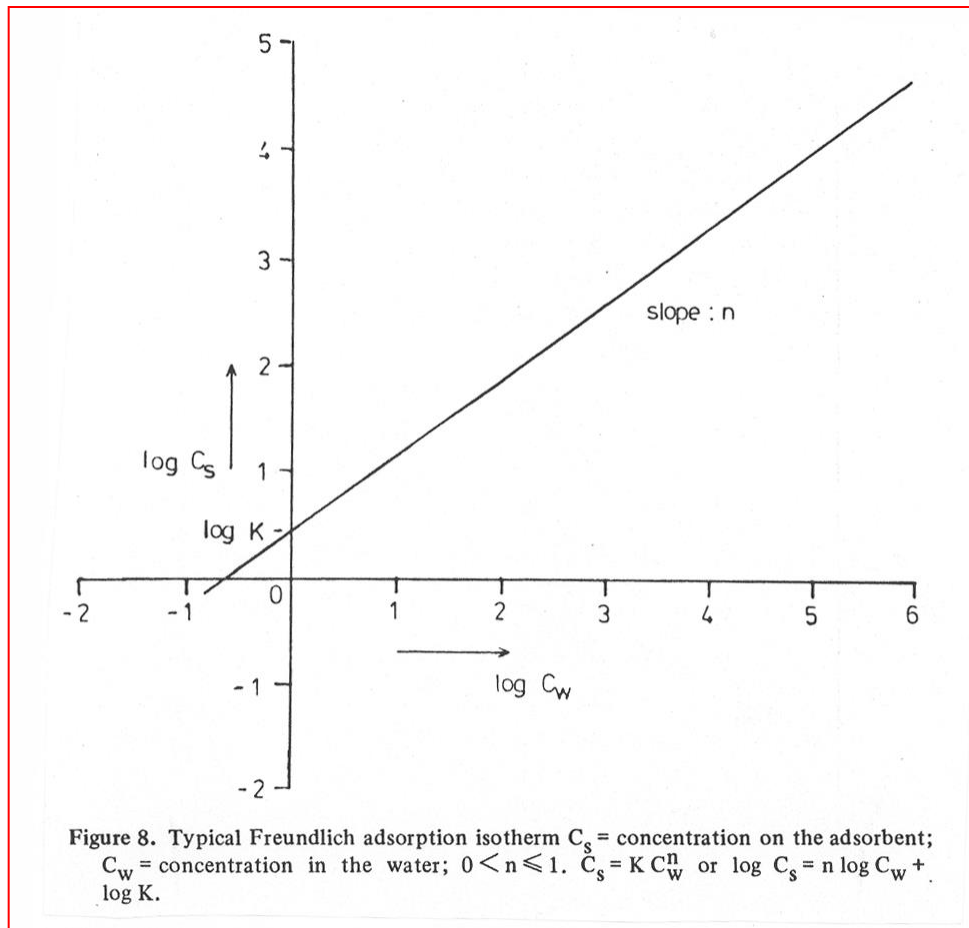
**Fig. 14.10** Linearized form of the Langmuir equation. The values of  $C_{sm}$  and  $b$  may be determined from the values of the slope and intercept.

**Table 14.2** Equilibrium values for phosphorus in water and sediment.

	Phosphorus concentration	
	In water, = $C_{aq}$ $\text{mol L}^{-1}$ ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	In sediment, = $C_s$ $\text{mol g}^{-1}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Sample 1	$4.0 \times 10^{-7}$ (12)	$2.0 \times 10^{-7}$ (6.2)
Sample 2	$1.3 \times 10^{-7}$ (4)	$1.0 \times 10^{-7}$ (3.1)

# Adsorpční isotermy

## Freundlichova isoterma



# 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  $C_w$ )

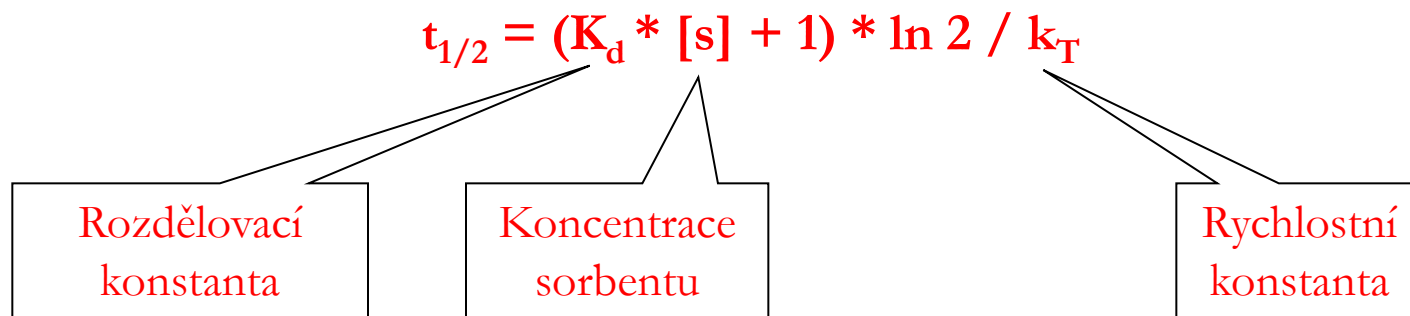
# Adsorpční isotermy

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:**

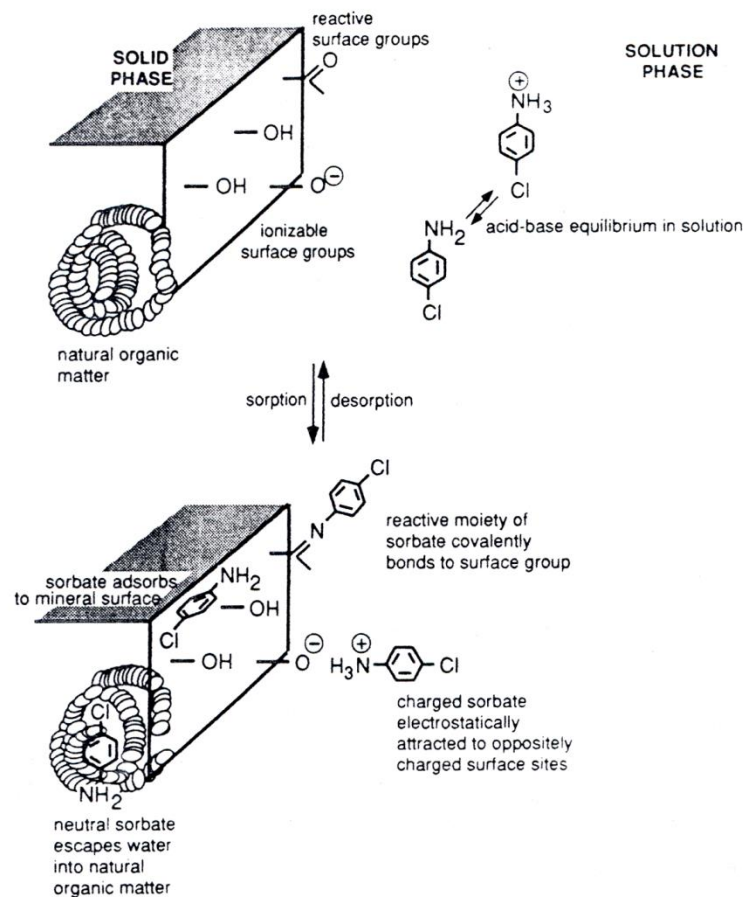




# Komplexní povaha $K_d$

**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<sup>-1</sup> organické hmoty]

$f_{om}$  – váha frakce tuhé fáze, která je v přírodní organické hmotě [kg organické hmoty.kg<sup>-1</sup> tuhé fáze]

$C_{min}$  – koncentrace sorbátu asociovaná s minerálním povrchem [mol.m<sup>-2</sup>]

$A$  – plocha minerálního povrchu na hmotu tuhé fáze [m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup> tuhé fáze]

$C_{ie}$  – koncentrace ionizovaného sorbátu přitahovaného směrem k pozicím opačného náboje na povrchu tuhé fáze [mol.mol<sup>-1</sup> nabitého povrchu]

$\sigma_{ie}$  – koncentrace vhodných nabitých míst na tuhém povrchu [mol nabitého povrchu.m<sup>-2</sup>]

$C_{rxn}$  – koncentrace sorbátu vázaného reversibilně na tuhou fázi [mol.mol<sup>-1</sup> rxn míst]

$\sigma_{rxn}$  – koncentrace reaktivních míst na tuhém povrchu [mol rxn míst.m<sup>-2</sup>]

$C_{W,neutr}$  – koncentrace nenabitě látky v roztoku [mol.l<sup>-1</sup>]

$C_{W,ion}$  – koncentrace nabitě látky v roztoku [mol.l<sup>-1</sup>]

# 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:

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

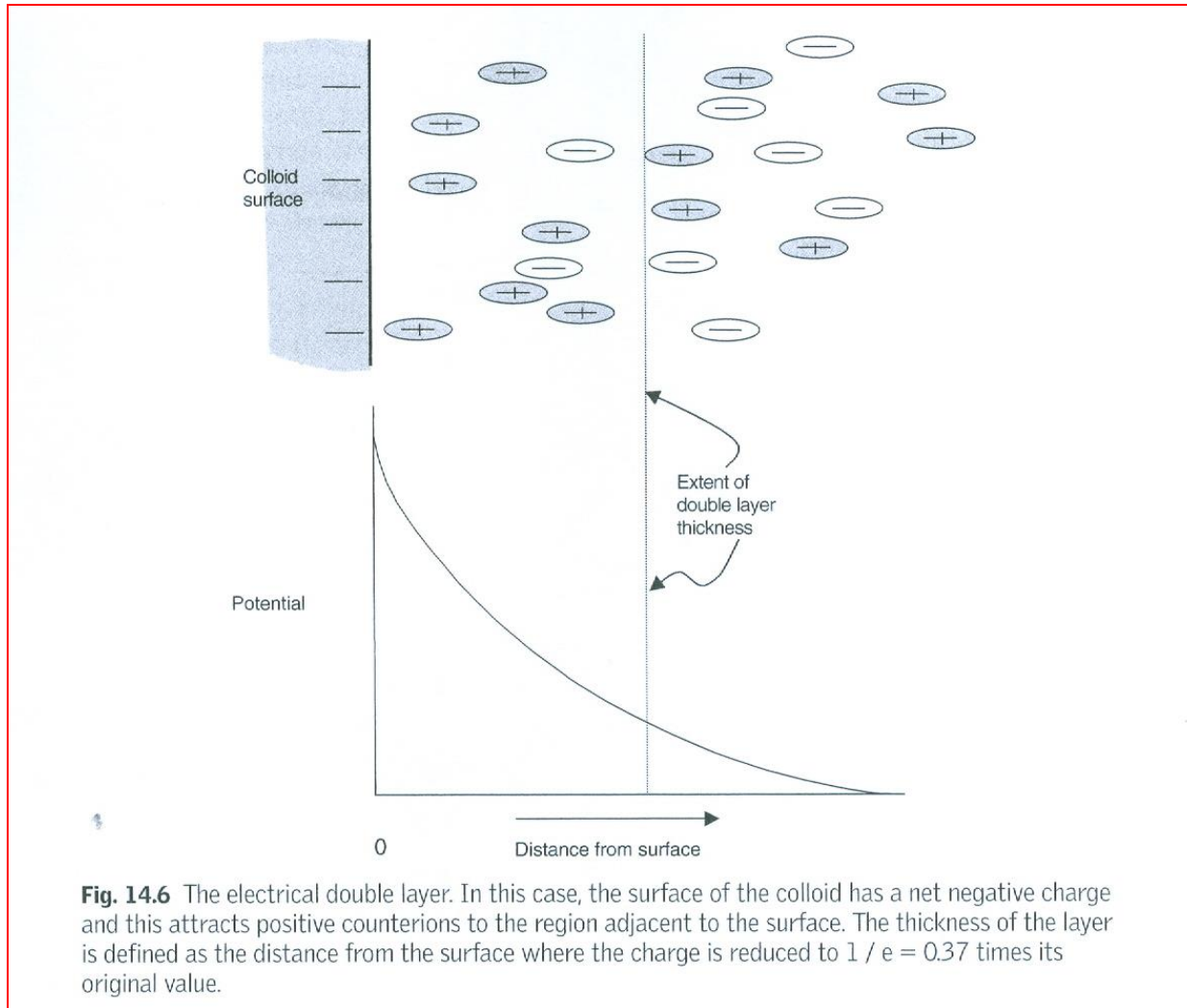
$$K_d = (f_{om} * C_{om}) / C_{W,neutr} = f_{om} * K_{om}$$

# Sorpce

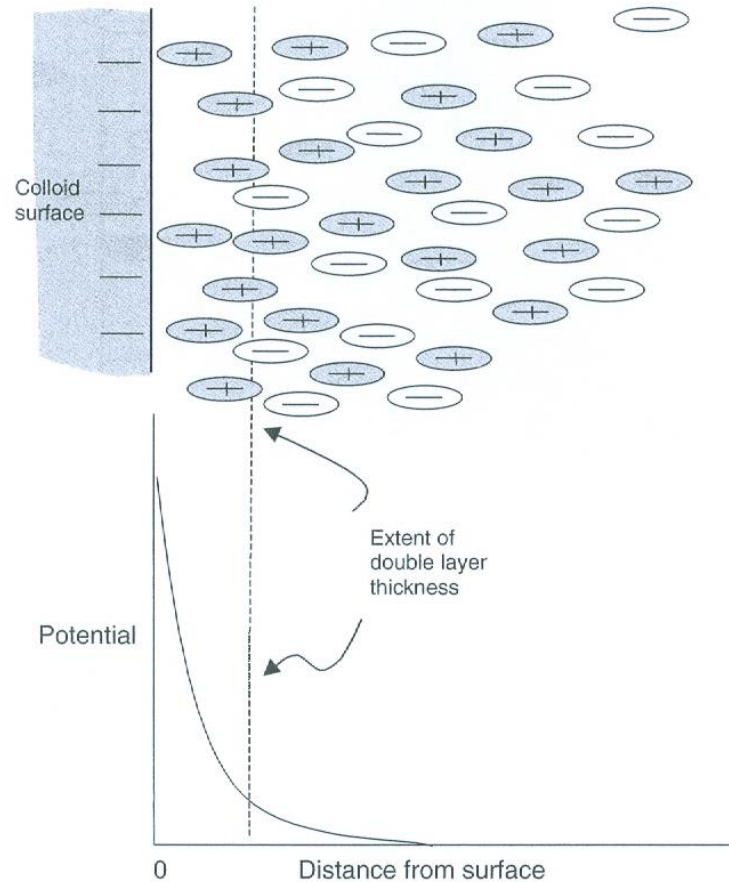
Obrázek č.1. Různé fyzikální a chemické formy výskytu organických polutantů v půdách; I: pevná částice; II: kapalný film; III: adsorpce na půdu; IV: absorpce do půdy; V: ve vodní fázi půdních pórů; VI: jako oddělená fáze v pórech; VII: chemická vazba (Verstraete et Devliegher 1996).

Fyzikální forma		Chemická forma
I  částice polutantu	IV  absorpce	VII  chemická vazba
II  kapalný film	V  difuze do vodní fáze v pórech	
III  povrchová adsorpce	VI  zaplnění micro- nebo nanopórů pevným nebo kapalným polutantem	
Vázané polutanty		
Vysoká <span style="display: inline-block; width: 150px; border-bottom: 1px dashed black; position: relative; top: -5px;"> <span style="position: absolute; right: -10px; top: -5px;">→</span> </span> Nízká Biodostupnost		

# Sorpce

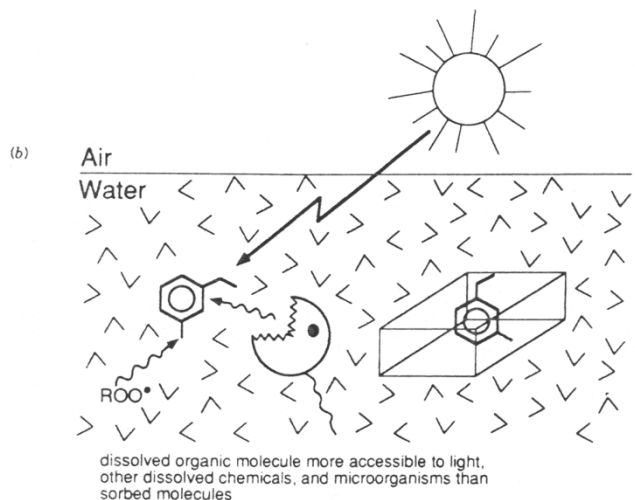
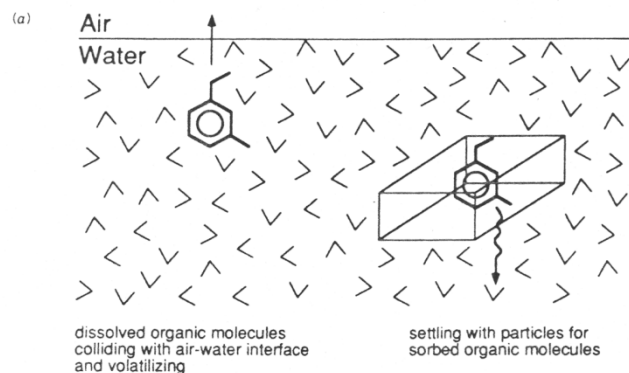


# Sorpce

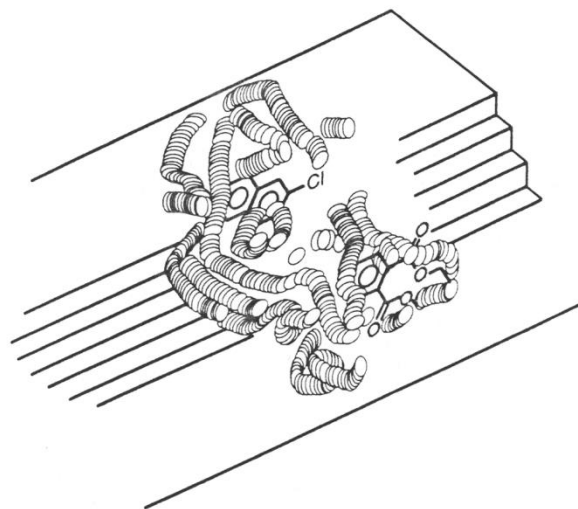
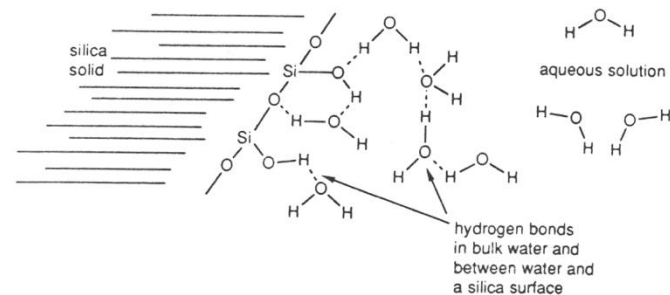


**Fig. 14.7** The compression of the electrical double layer surrounding a colloid particle by a high salt concentration of ions enables neutralization of the surface charge over a small distance. Compare with Fig. 14.6.

# Sorpce



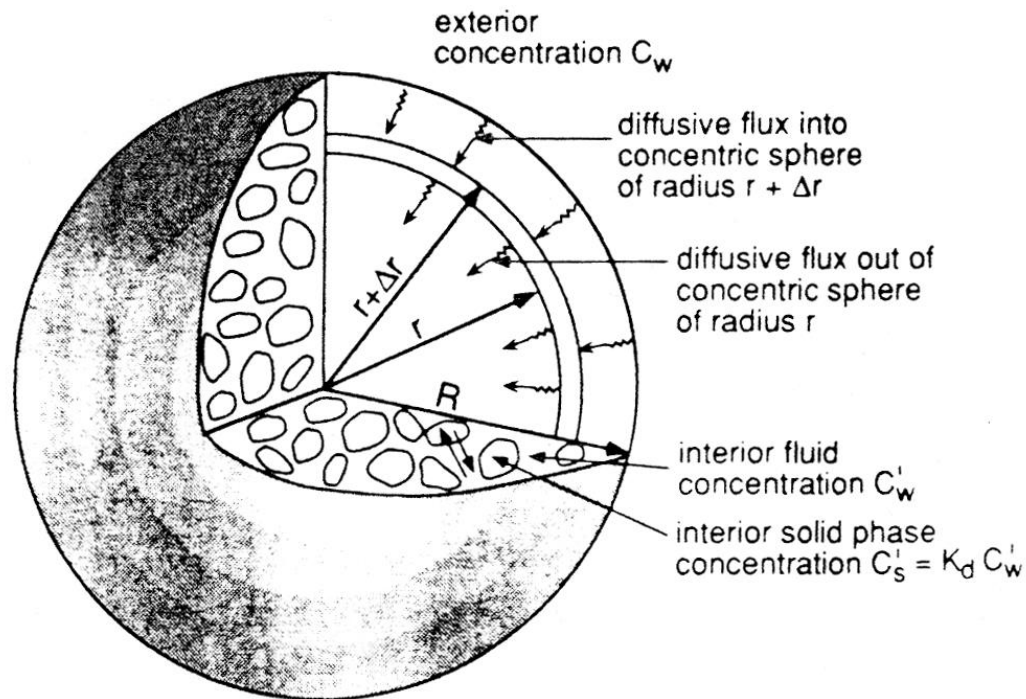
**Figure 11.1** Some processes in which sorbed species behave differently than dissolved molecules of the same substance. (a) For example, dissolved species may undergo air-water exchange while sorbed species may sediment. (b) Also, dissolved species may react at different rates as compared to their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



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



# Sorption



**Figure 11.30** Diffusion-limited transfer into an idealized soil or sediment aggregate of radius  $R$  and interior concentrations  $C_w'(r,t)$  in the water within the aggregate. Sorption is modeled using a mass balance equation for any concentric shell of thickness  $\Delta r$  (see Eq. 11-153 in text).

# Sorpce

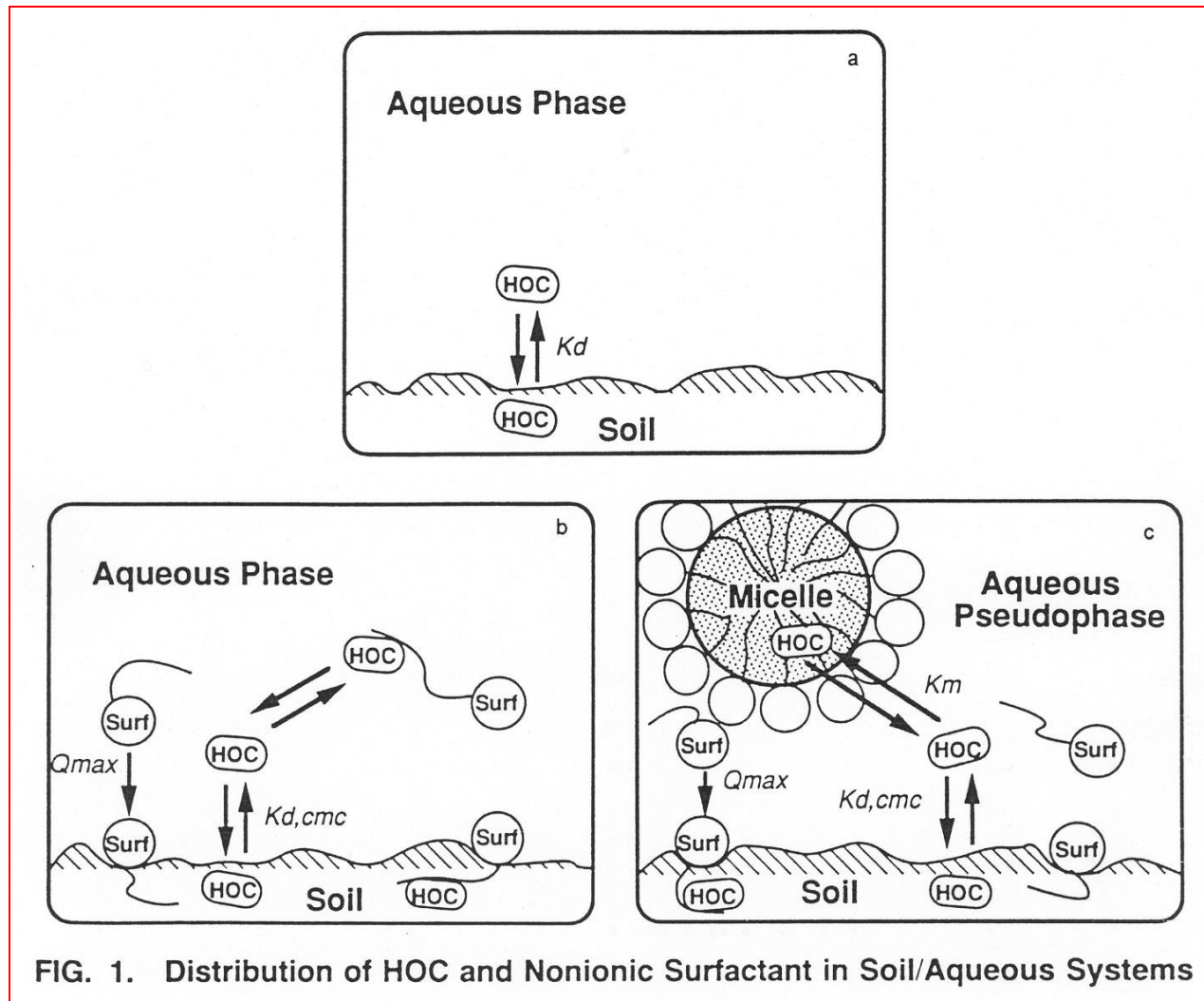
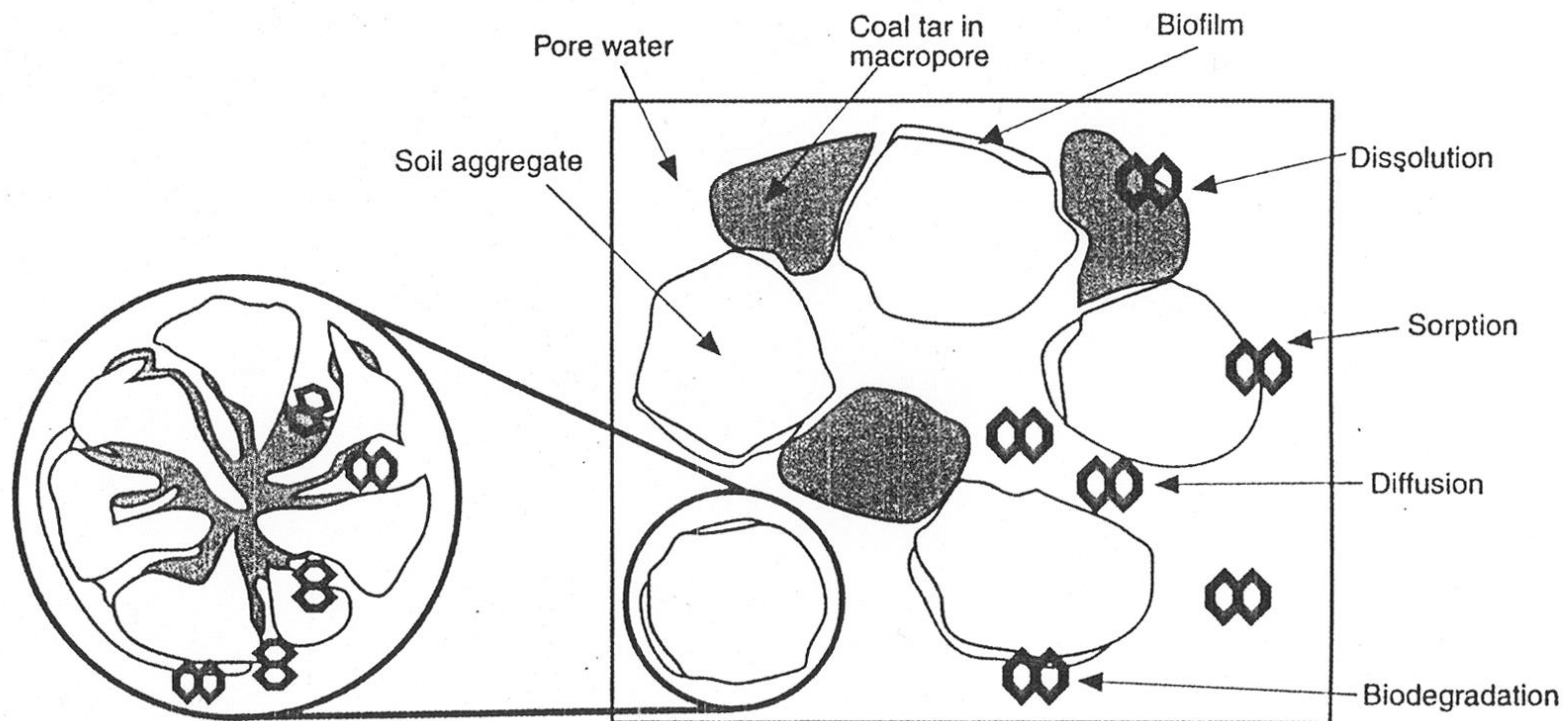


FIG. 1. Distribution of HOC and Nonionic Surfactant in Soil/Aqueous Systems

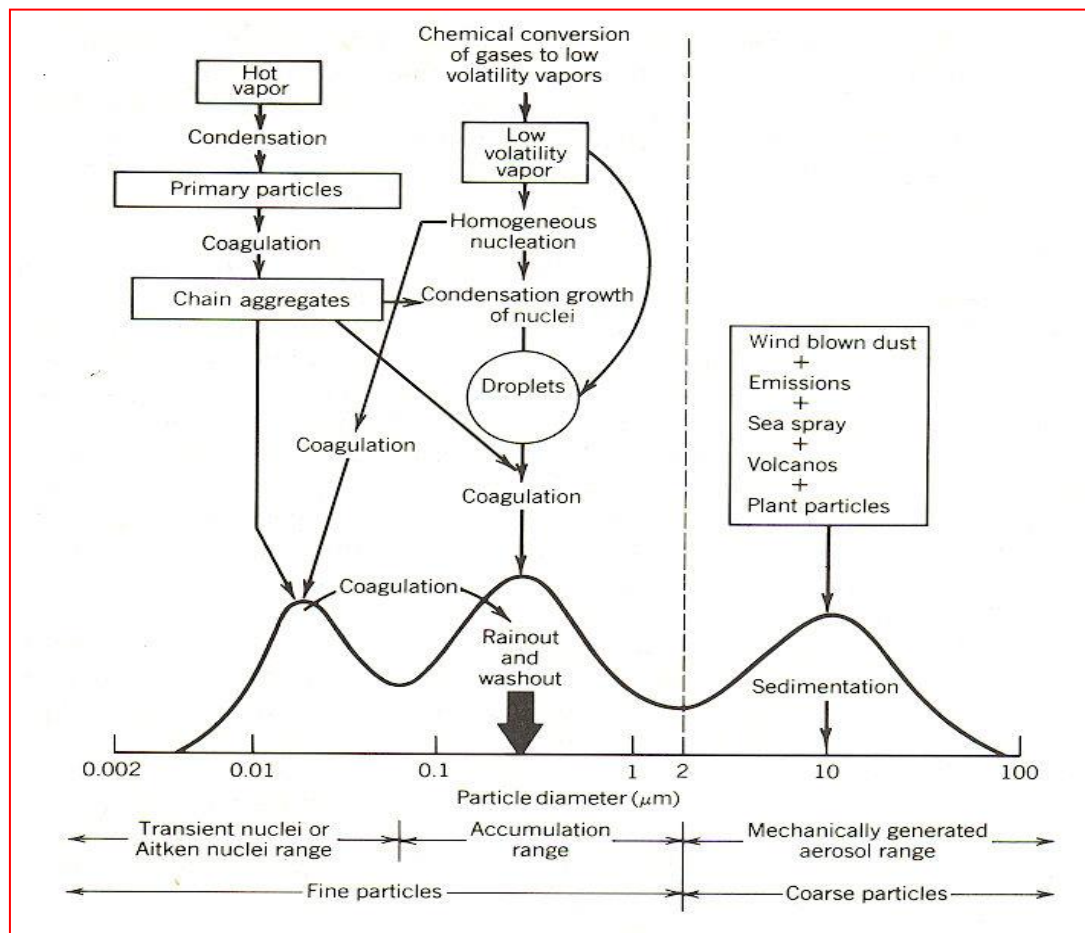
# Sorpce

FIGURE 2

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

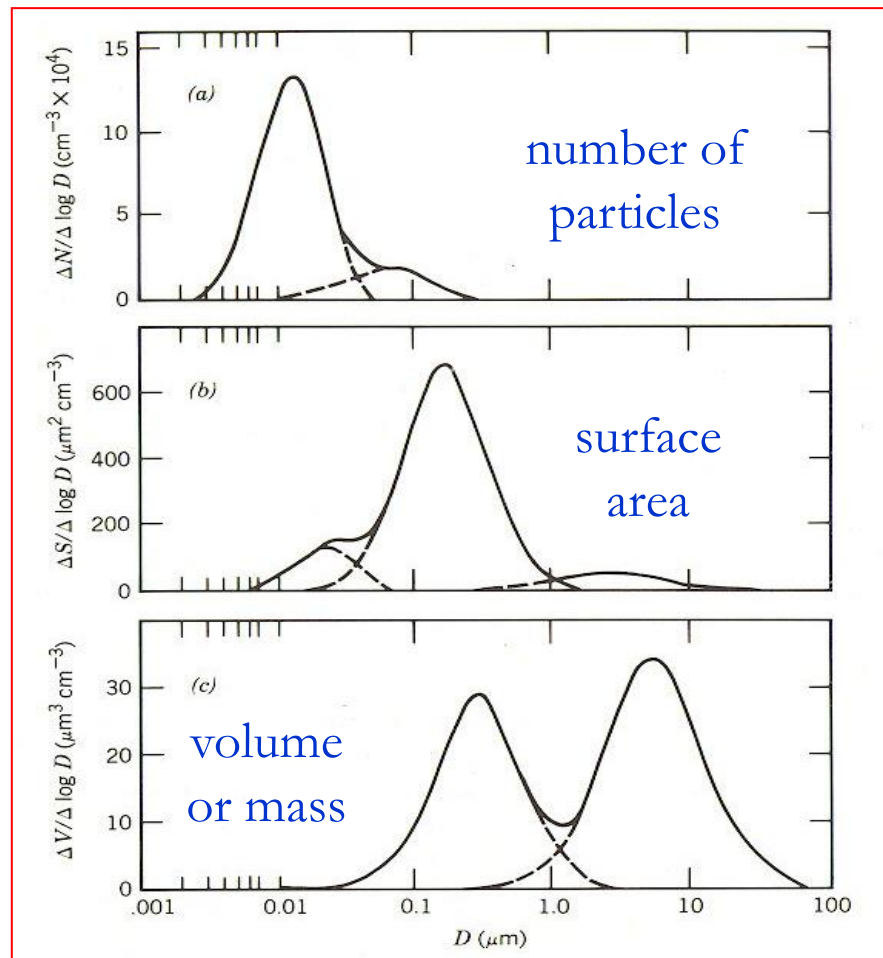


# Atmosférické aerosoly, tuhé částice v atmosféře



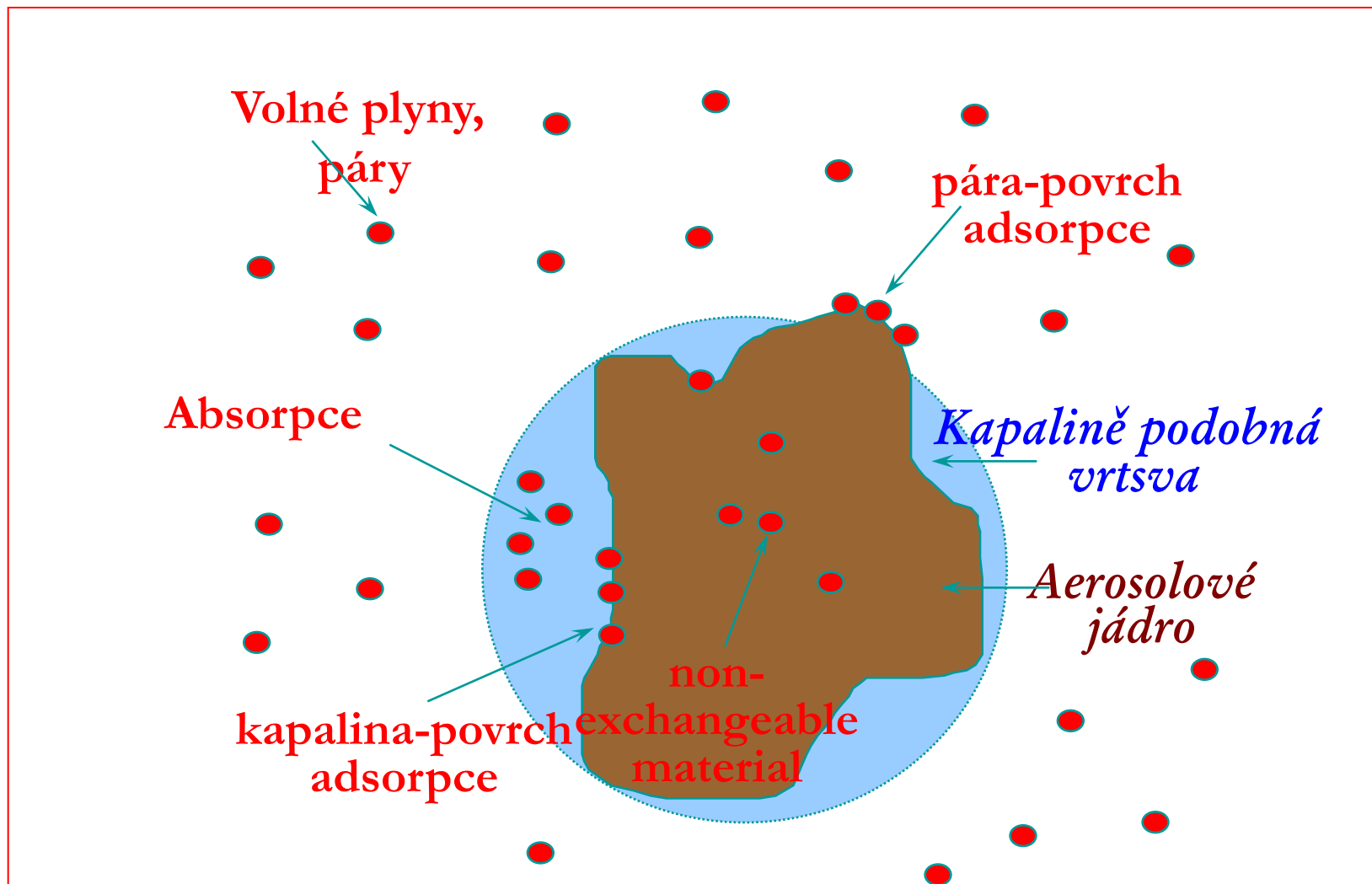
Whitby, K., Sverdrup, G., Adv. Environ. Sci. Technol. 10, 477 (1980)

# 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  $\text{mg}^{-1}$

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

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

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

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

# Vztah mezi $\phi$ 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:

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

$\Theta$  = 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  $10^{-3} \text{ Pa}$ .

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

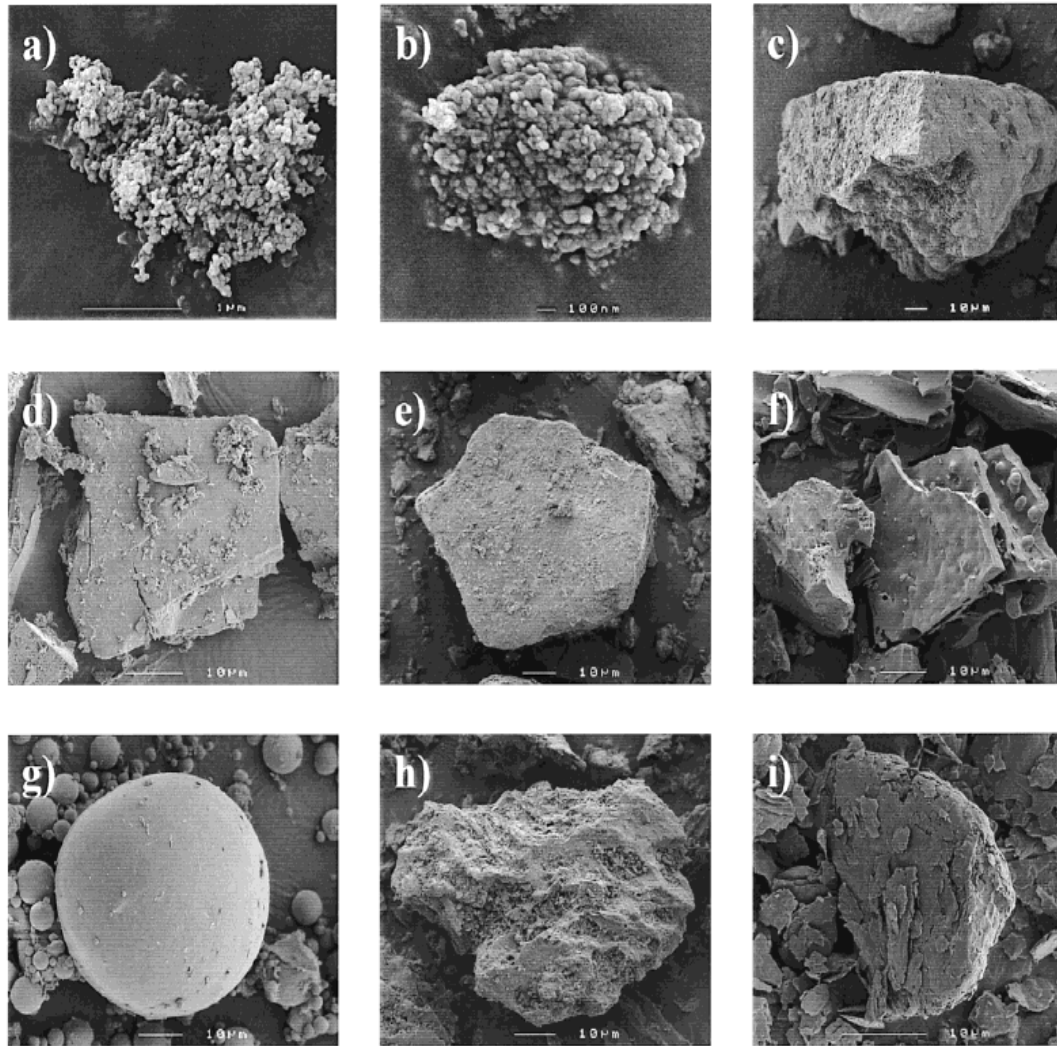


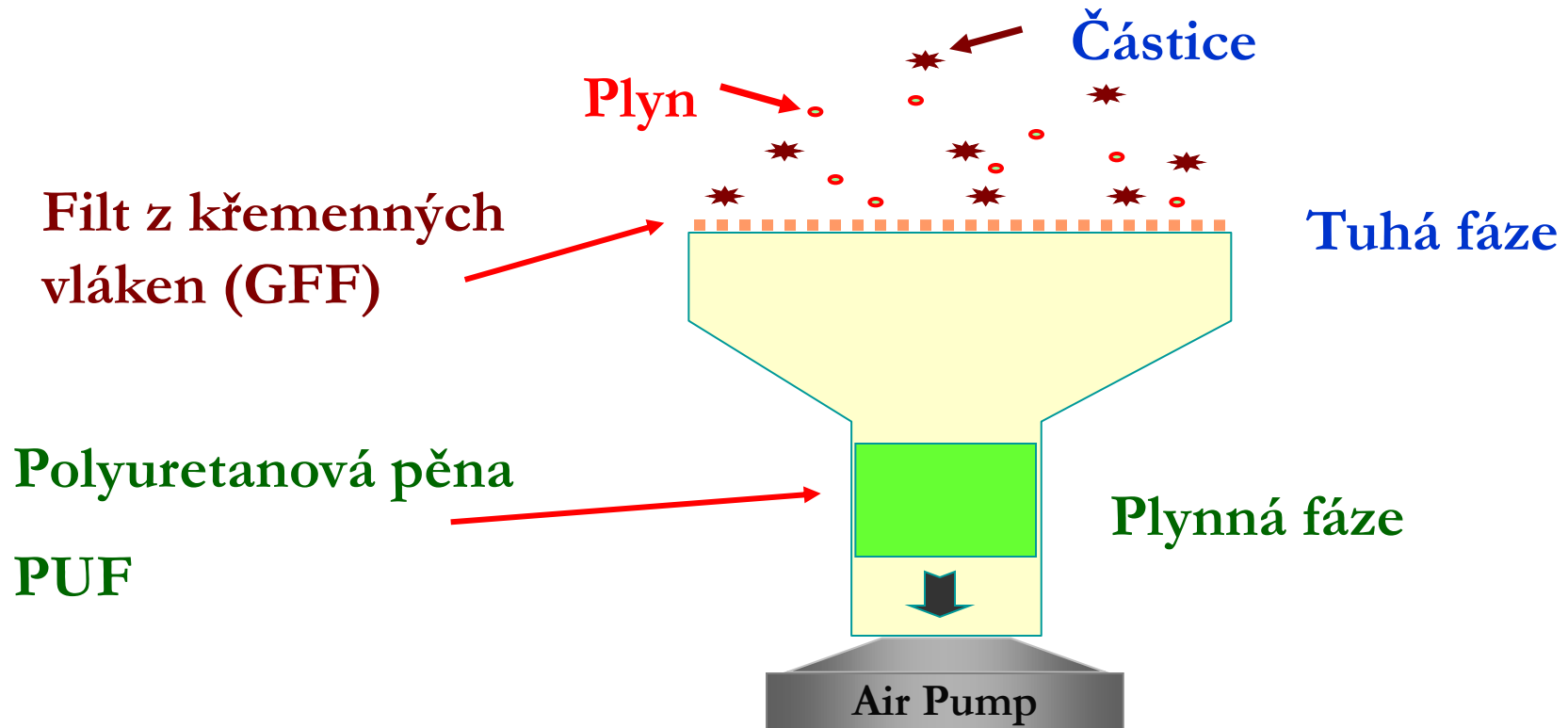
FIGURE 1. Scanning electron microscopy images of different types of soot and soot-like materials: (a) traffic soot, (b) oil soot, (c) wood soot, (d) coal soot, (e) coal, (f) charcoal, (g) fly ash, (h) activated carbon, and (i) graphite.

# 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



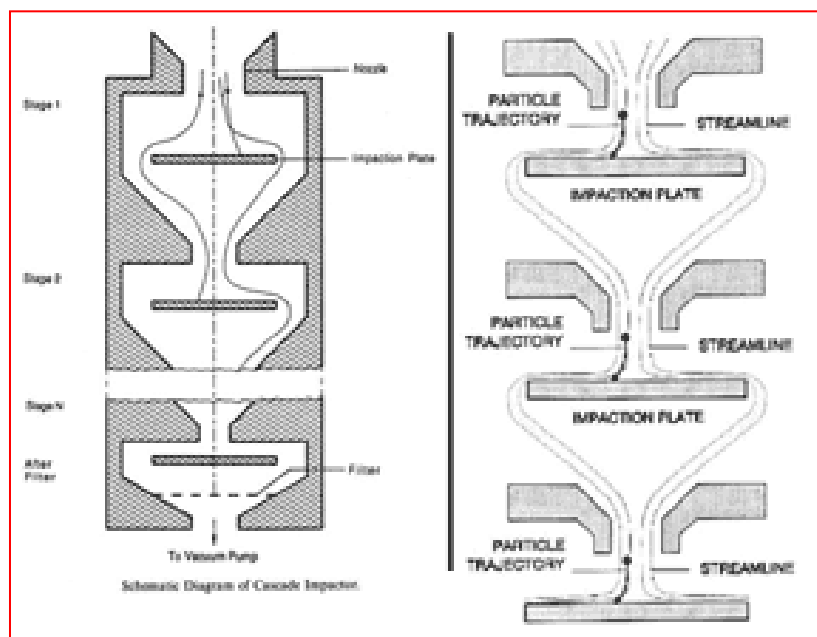
# Vysokoobjemové čerpadlo pro aktivní odběr volného ovzduší pro stanovení POPs



- ↪ 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]

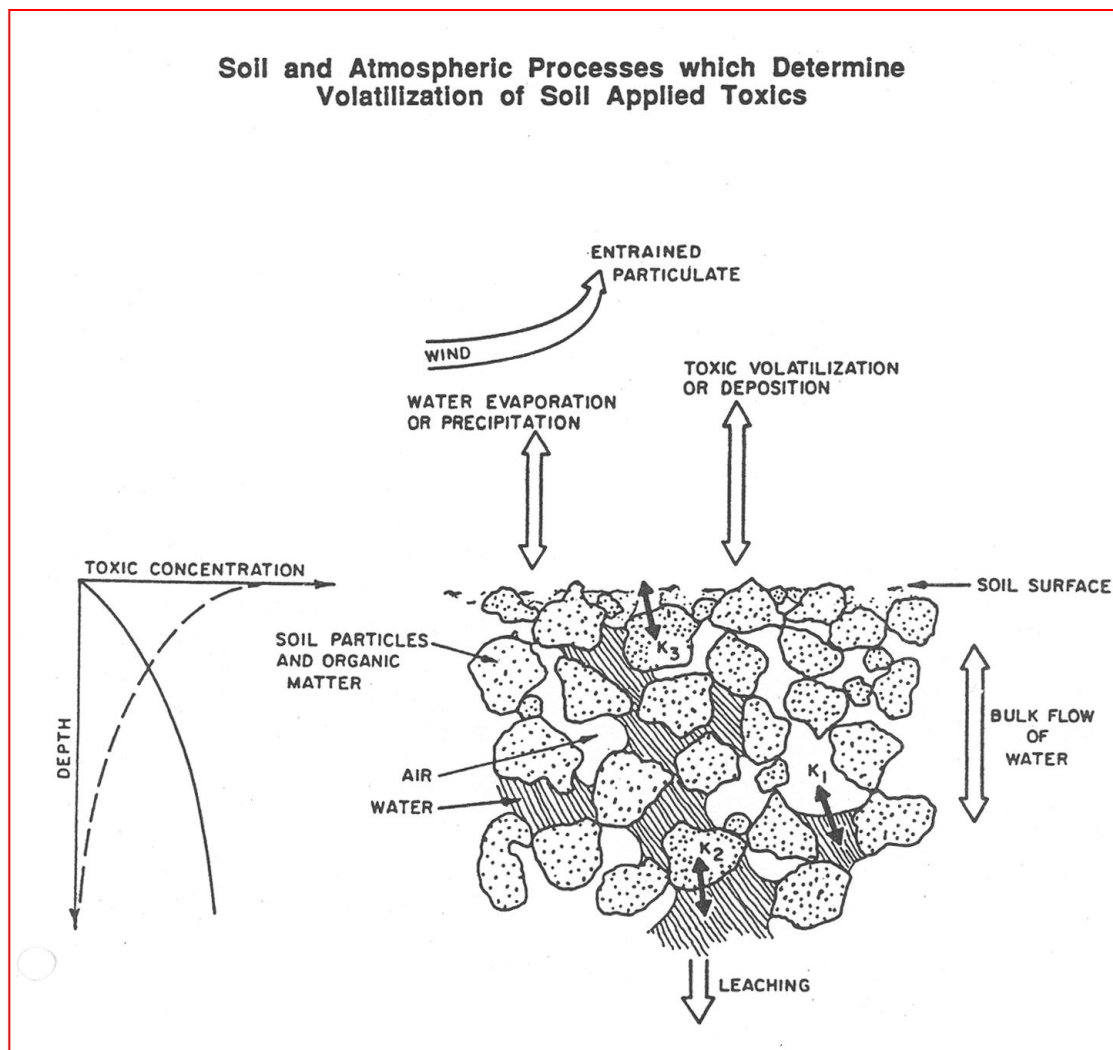
Poměr distribuce  
vzduch – voda  
[bezrozměrná]

Rozdělovací  
koeficient  
voda – půda  
[l.kg<sup>-1</sup>]

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).

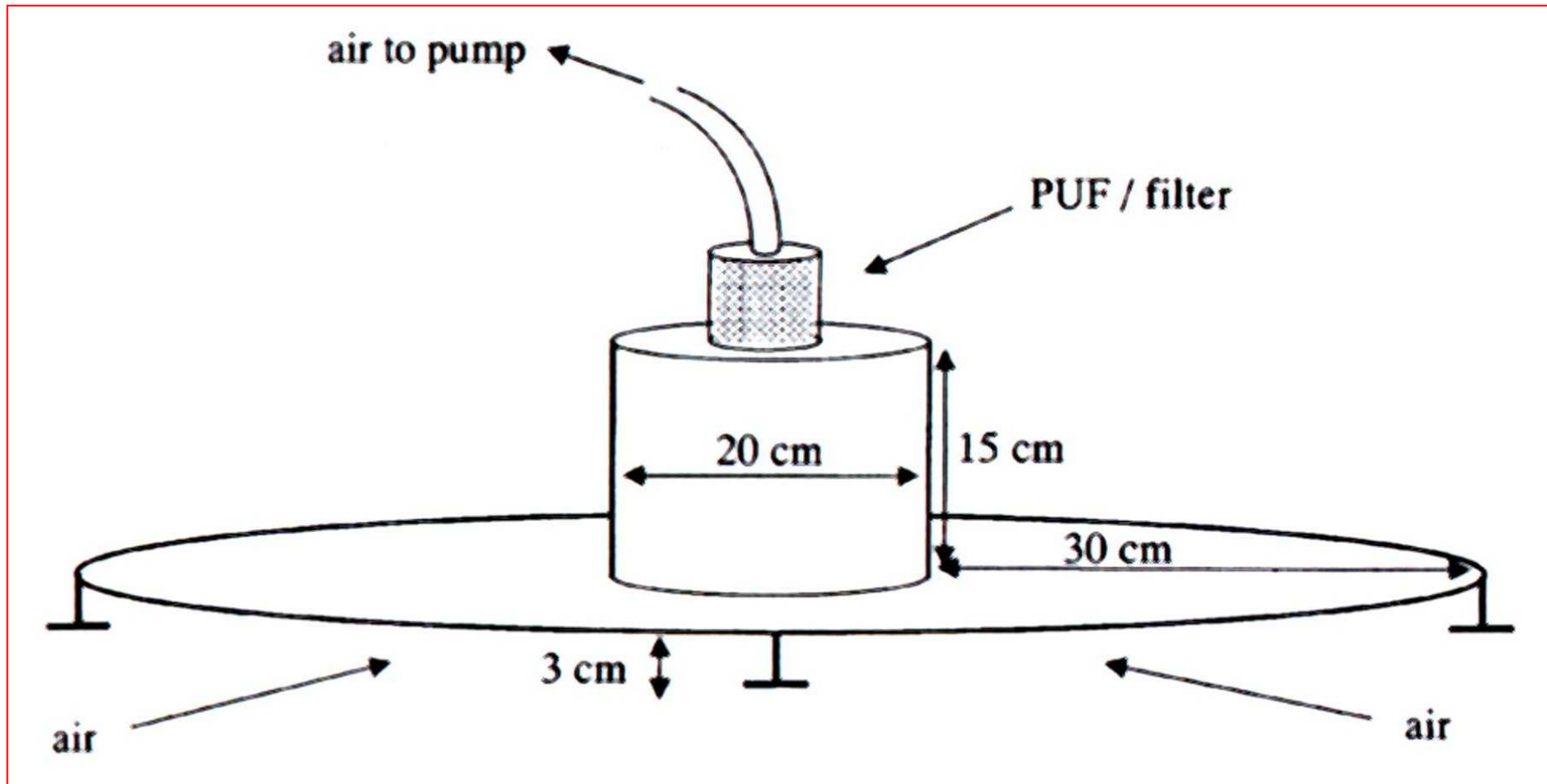
Pokud jde o výměnu vzduch – půda, hodnota poměru blízká 1 ukazuje na rovnováhu mezi vzduchem a půdou.

**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.



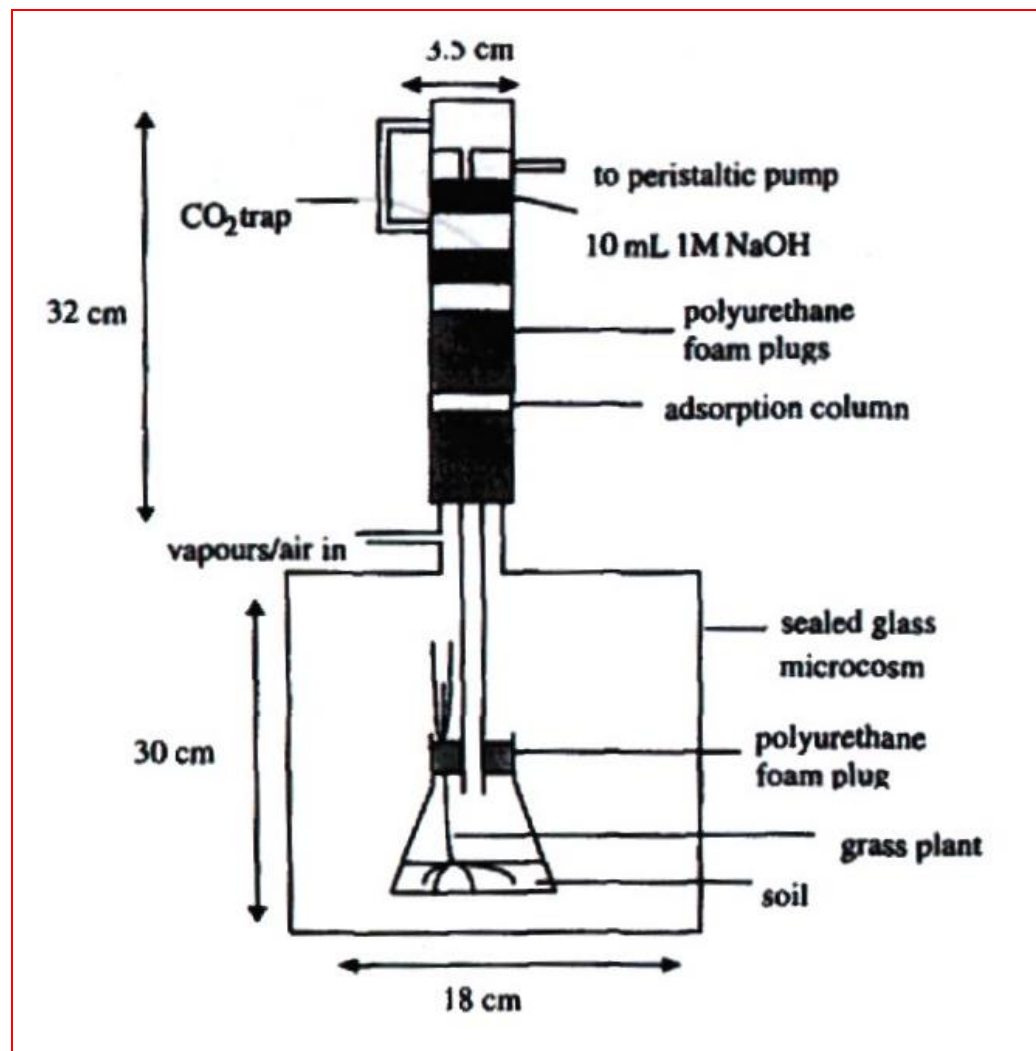
# Rovnováha vzduch – biota

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

Metoda byla validována použitím  $^{14}\text{C}$  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:

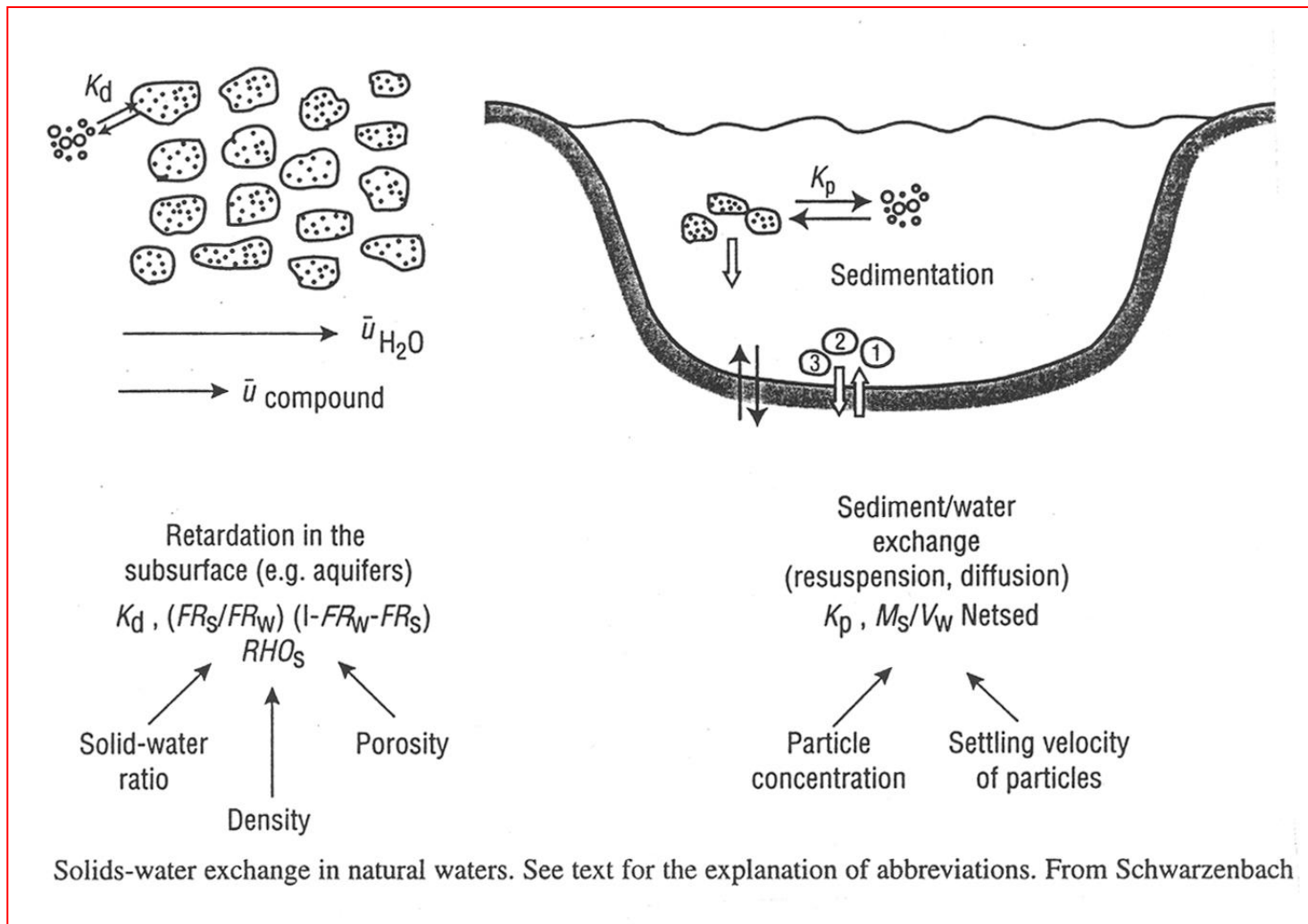
$$K_{OPW} = C_{OP} / C_W$$

Rozdělovací konstanta látky mezi organickou fází a vodou

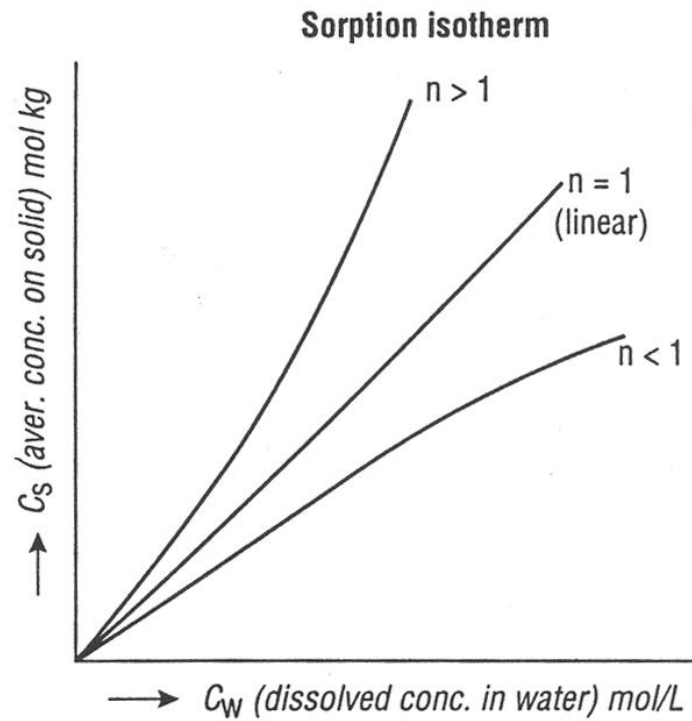
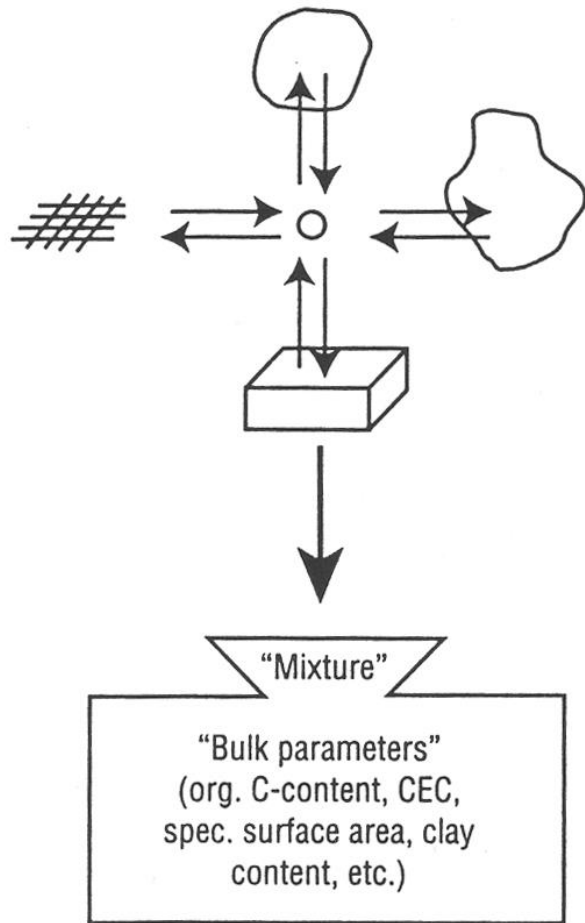
Koncentrace látky v organické fázi

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:

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

$FR_{\text{W}}$  – objem frakce vodní fáze v systému

$FR_{\text{S}}$  – objem frakce tuhé fáze v systému

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

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

# 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  $mg.l^{-1}$ ,  $FR_w = \text{malý}$ ).

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<sup>-1</sup>]

SETTL<sub>vel</sub> – celková rychlost usazování suspendovaných částic [m.s<sup>-1</sup>]

AREA – plocha rozhraní sediment-voda [m<sup>2</sup>]

SUSP – koncentrace suspendovaných částic ve vodním sloupci [kg.m<sup>-3</sup>]

C<sub>susp</sub> – koncentrace suspendovaných částic [mol.kg<sup>-1</sup>]

K<sub>p</sub> – rozdělovací koeficient suspendované částice-voda [m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup>]

C<sub>water</sub> – koncentrace látky ve vodě [mol.m<sup>-3</sup>]

# 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<sup>-1</sup>]

**RESUSP<sub>rate</sub>** – rychlost resuspendace [m.s<sup>-1</sup>]

**AREA<sub>sed</sub>** – plocha rozhraní sediment-voda [m<sup>2</sup>]

**C<sub>sed</sub>** – koncentrace látky v sedimentu [mol.m<sup>-3</sup>]

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 [ $\text{mol.s}^{-1}$ ]

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

$\text{kws}_{\text{sed}}$  – dílčí koeficient přenosu hmoty ze strany pórové vody rozhraní sediment-voda [ $\text{m.s}^{-1}$ ]

$\text{AREA}_{\text{sed}}$  – celková plocha systému (rozhraní vzduch-voda a vzduch-půda v  $\text{m}^2$ )

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

# 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:**

$$\text{DESORB}_{\text{sed}} = \left[ \left( k_{\text{ws}_{\text{water}}} * k_{\text{ws}_{\text{sed}}} / K_{\text{sed-water}} \right) / \left( k_{\text{ws}_{\text{water}}} + k_{\text{ws}_{\text{sed}}} \right) \right] * \text{AREA}_{\text{sed}} * C_{\text{sed}}$$

Kde:

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

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

$C_{\text{sed}}$  – koncentrace látky v sedimentu [mol.m<sup>-3</sup>]