

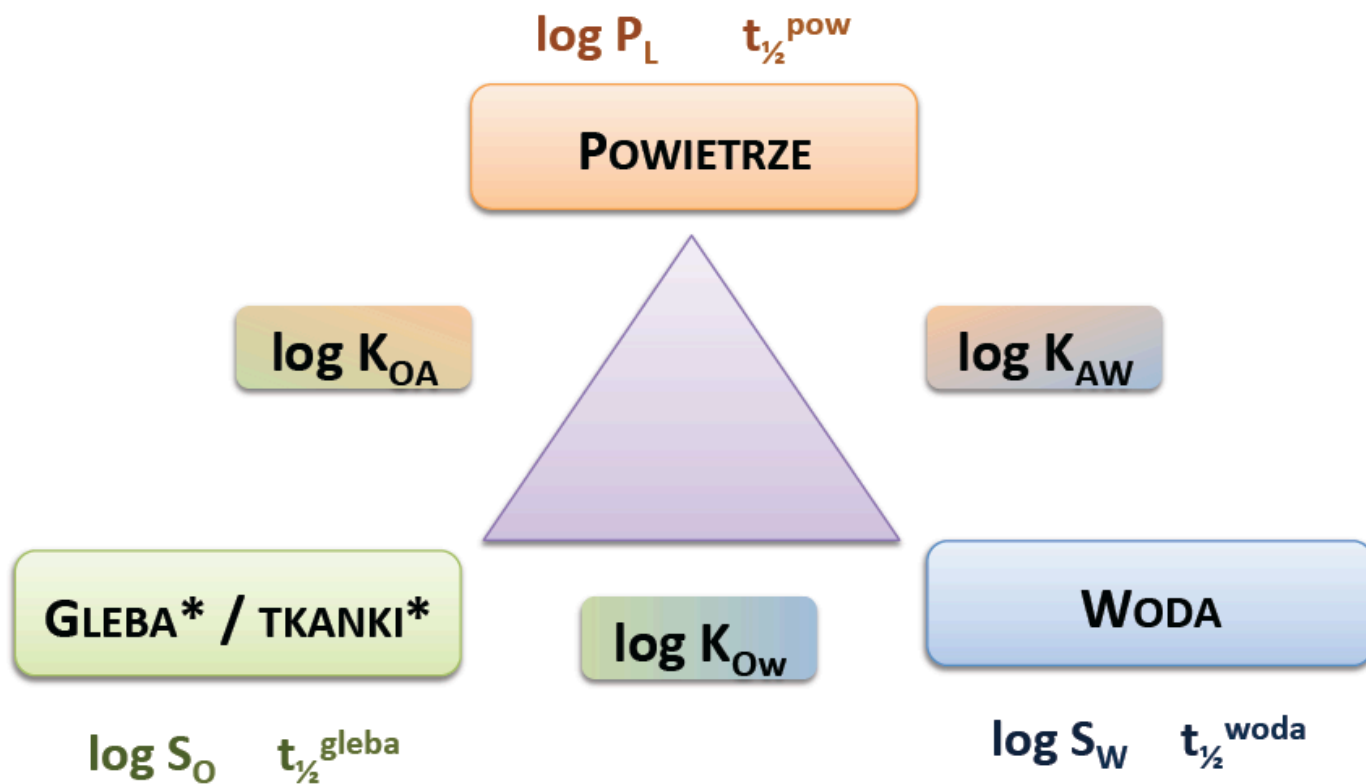
Modelowanie w ochronie środowiska



**PARAMETRY FIZYKO-CHEMICZNE WPŁYWAJĄCE
NA TRWAŁOŚĆ I ROZPRZESTRZENIANIE SIĘ
ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH W ŚRODOWISKU
NATURALNYM**



KOMPOENTY ŚRODOWISKA



*wzorcem środowisk hydrofobowych jest n-oktanol



TRWAŁOŚĆ

- CZAS PRZEBYWANIA ZWIĄZKU CHEMICZNEGO W ŚRODOWISKU
- MIARA TRWAŁOŚCI:

$t_{1/2}$ – czas połowicznego zaniku [h, d lub y]

$t_{1/2}$ – okres po którym stężenie związku chemicznego w danym elemencie środowiska (powietrzu, glebie, wodzie) zmniejszy się o połowę



BIOAKUMULACJA

- ZDOLNOŚĆ ORGANIZMÓW DO KUMULOWANIA ZWIĄZKÓW TRUJĄCYCH W TKANKACH SWEGO ORGANIZMU
- MIARY TRWAŁOŚCI:

$$BAF = \frac{C_{ORG}}{C_{POK}}$$

BAF – współczynnik bioakumulacji

C_{ORG} – stężenie substancji w tkankach organizmów wodnych

C_{POK} – stężenie substancji w pokarmie

$$BCF = \frac{C_{ORG}}{C_W}$$

BCF – współczynnik biokoncentracji

C_{ORG} – stężenie substancji w tkankach organizmów wodnych

C_W – stężenie substancji w otaczającej wodzie

$$BMF = \frac{C_{ORG+}}{C_{ORG-}}$$

BMF – współczynnik biomagnifikacji

C_{ORG+} – stężenie substancji w tkankach organizmów zajmujących wyższy poziom troficzny

C_{ORG-} – stężenie substancji w tkankach organizmów zajmujących niższy poziom troficzny



LOTNOŚĆ

- TENDENCJA SUBSTANCJI DO UCIECZKI DO FAZY GAZOWEJ / ŁATWOŚĆ PAROWANIA
- MIARA LOTNOŚCI:

P – prężność pary [Pa]

P – ciśnienie wywierane w danej temperaturze przez gaz będący w stanie równowagi ze swą fazą ciekłą

$$P_i = x_i \times P_c$$

P_i – prężność pary i-tego składnika mieszaniny

x_i – ułamek molowy i-tego składnika mieszaniny

P_c – całkowita prężność pary nad roztworem



STAŁA HENRY'EGO

$$P_{aq} = K_H \times C_{aq}$$

P_{aq} – prężność nasyconej pary

K_H – stała Henry'ego [Pa m³/mol]

C_{aq} – stężenie roztworu

$$P_i = K_H \times x_i$$

P_i – prężność nasyconej pary i-tego składnika

K_H – stała Henry'ego [Pa m³/mol]

x_i – ułamek molowy substancji w roztworze

$$K_H = K_{AW} \times RT$$

R – stała gazowa [m³ Pa/mol K]

T – temperatura [K]



STAŁA HENRY'EGO

POSTAĆ	$K_H = \frac{C}{P}$	$K_H = \frac{P}{C}$	$K_H = \frac{P}{x}$	$K_H = \frac{C^{aq}}{C_{gas}}$
JEDNOSTKA	$\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{atm}}$	$\frac{\text{L} \times \text{atm}}{\text{mol}}$	atm	bezwym.



WSPÓŁCZYNNIKI PODZIAŁU

Oznaczenie i przedział wartości dla POPs	Granica faz	Opis/definicja
K_{OW} 10^4-10^7 $4 < \log K_{OW} < 7$	n-oktanol/woda	zdolność pobierania danego związku przez organizmy żywe
K_{AW} $10^{-1}-10^{-7}$ $-7 < \log K_{AW} < -1$	powietrze/woda	stosunek stężenia danego związku w powietrzu do stężenia w wodzie; mobilność związku
K_{OA} 10^6-10^{12} $6 < \log K_{OA} < 12$	n-oktanol/ powietrze	przemieszczanie się związku pomiędzy powietrzem, a cząstkami aerozolowymi i organizmami,



WSPÓŁCZYNNIKI PODZIAŁU

$$K_{OW} = \frac{[c_O]}{[c_W]} \quad K_{AW} = \frac{[c_A]}{[c_W]} \quad K_{OA} = \frac{[c_O]}{[c_A]}$$

$$\frac{K_{OW}}{K_{OA}} = \frac{[c_O][c_A]}{[c_W][c_O]} = \frac{[c_A]}{[c_W]} = K_{AW}$$

$$\log \left[\frac{K_{OW}}{K_{OA}} \right] = \log K_{OW} - \log K_{OA} = \log K_{AW}$$



SPORZĄDZENIE CHARAKTERYSTYKI RYZYKA WYBRANYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH wg REACH



OCENA BEZPIECZEŃSTWA CHEMICZNEGO (CHEMICAL SAFETY ASSESSMENT, CSA)

OCENA ZAGROŻENIA (HAZARD ASSESSMENT, HA)

- Gromadzenie i ocena informacji
- Identyfikacja zagrożeń
- Klasyfikowanie i oznakowanie
- Ocena PBT i vPvB

OCENA NARAŻENIA (EXPOSURE ASSESSMENT, EA)

- Generowanie scenariuszy narażenia
- Oszacowanie narażenia



CHARAKTERYSTYKA RYZYKA (RISK CHARACTERIZATION, RS)



OCENA ZAGROŻENIA

- Ocena zagrożenia zdrowia ludzkiego
 - profil toksykologiczny (DNEL, DMEL)
 - wybuchowość
 - łatwopalność
 - właściwości utleniające
- Ocena zagrożenia dla środowiska
 - określenie stężenia, poniżej którego nie jest spodziewane wystąpienie negatywnego wpływu substancji na badany obszar środowiska (PNEC)
- Ocena PBT i vPvB
 - P ang. Persistence - trwałość
 - B ang. Bioaccumulation - bioakumulacja
 - T ang. Toxicity - toksyczność



OCENA ZAGROŻENIA

Kryterium klasyfikacyjne	PBT	vPvB
<p>TRWAŁOŚĆ</p> <p>Oszacowanie trwałości powinno bazować na wartościach tzw. czasów połowicznego zaniku danej substancji w wodzie, glebie i osadach dennych oraz w powietrzu.</p> <p>Jeśli brak danych na temat trwałości substancji w atmosferze to należy uwzględnić jej zdolność do ulegania transportowi na dalekie dystanse.</p>	$t_{1/2} > 60$ dni w wodzie morskiej $t_{1/2} > 40$ dni w wodzie rzecznej $t_{1/2} > 180$ dni w osadach $t_{1/2} > 120$ dni w glebie	$t_{1/2} > 60$ dni w wodzie $t_{1/2} > 180$ dni w osadach $t_{1/2} > 180$ dni w glebie
<p>BIOAKUMULACJA</p> <p>Bioakumulacja powinna być oszacowana na podstawie wartości współczynnika biokoncentracji, BCF lub współczynnika bioakumulacji, BAF, wyznaczonego na podstawie doświadczeń przeprowadzonych z udziałem organizmów wodnych.</p> <p>W przypadku braku takich danych można posłużyć się wartością współczynnika podziału n-oktanol/woda w postaci log K_{OW}. Wartość współczynnika biomagnifikacji, BMF, wyższa niż 1 jest również dowodem, iż zachodzą silne procesy bioakumulacji substancji w łańcuchu zależności troficznych</p>	$\log BCF > 3,30$ $\log BAF > 3,30$ $\log K_{OW} > 4,5$ $BMF > 1$	$\log BCF > 3,69$ $\log BAF > 3,69$ $\log K_{OW} > 5$
TOKSYCZNOŚĆ	–	–



OCENA NARAŻENIA

- Scenariusze narażenia opisują
 - sposób produkcji i zastosowania substancji
 - metody zapobiegania narażenia ludzi i środowiska
- Szacowanie narażenia
 - oszacowanie emisji
 - ocena losów chemicznych i szlaków dystrybucji
 - oszacowanie poziomów narażenia



ZADANIE 1.

W zamkniętym pojemniku o pojemności 250 ml znajduje się 100 ml wodnego roztworu zawierającego 0,5g acetonu. Ile wynosi prężność pary acetonu nad roztworem stanie równowagi?

Wartość K_H dla acetonu jest równa $3,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$



ZADANIE 2.

W temperaturze 25°C oznaczono rozpuszczalność i prężność pary odpowiednio dla benzenu i DDT (dichlorodifenylotrihloroetan). Na podstawie poniższych danych oblicz stałą Henry'ego oraz współczynnik podziału K_{AW} .

	Rozpuszczalność [g/m ³]	Prężność pary [Pa]
Benzen	1780	12700
DDT	0,0055	0,00002



ZADANIE 3.

Studenci przeprowadzili symulację rozprzestrzeniania się benzenu w układzie pomiędzy cztery komponenty środowiska: powietrze (A), wodę (W), osady (S) i ryby (F). Wielkość/objętość każdego z komponentów, podobnie jak i bezwymiarowe współczynniki podziału są podane poniżej.

Obliczyć stężenie oraz procentową zawartość benzenu w każdym z komponentów, przy założeniu, że do układu wprowadzonych zostało łącznie 10 moli benzenu.

$V_A = 1000 \text{ m}^3$	$V_W = 20 \text{ m}^3$	$V_S = 10 \text{ m}^3$	$V_F = 0,05 \text{ m}^3$
$K_{AW} = 0,2$	$K_{SW} = 15$	$K_{FW} = 20$	



ZADANIE 4.

Logarytm współczynnika podziału n-oktanol/woda w temperaturze 298 K dla 2,2',5-trichlorobifenylu wynosi $\log K_{OW} = 5,60$.

- Obliczyć stężenie równowagowe ($T=298$ K) dla 2,2',5-trichlorobifenylu w oktanolu, jeżeli stężenie tego związku w wodzie wynosi $1,2 \times 10^{-5}$ mol/dm³
- Obliczyć wartość stałej Henry'ego dla 2,2',5-trichlorobifenylu (298 K), jeżeli dodatkowo wiadomo, że w tej temperaturze $\log K_{OA} = 7,6$

$$R = 8,314 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



ZADANIE 5.

Trichloroetylen (TCE) jest ważnym rozpuszczalnikiem, znajdującym szerokie zastosowanie do odtłuszczenia części w przemyśle elektrycznym i elektronicznym. Nieodpowiednie wprowadzenie nadmiernych ilości tego związku do środowiska przyrodniczego doprowadziło do skażenia wielu źródeł wód gruntowych.

Stała Henry'ego dla TCE, $\log K_H$ w temp. 25°C, wynosi 1,03 (jednostki w których wyrażone jest K_H to $L \times atm. \times mol^{-1}$). Obliczyć ciśnienie cząstkowe (Pa) TCE w porach gleby wypełnionych powietrzem, będących w równowadze z wodą gruntową zawierającą 450 ppm TCE.



ZADANIE 6.

Stężenie ditlenu w wodzie, który pozostaje w bezpośrednim kontakcie z otaczającą atmosferą, jest ważnym parametrem środowiskowym wykorzystywanym do oceny stopnia natlenienia wody.

Proszę obliczyć maksymalne stężenie tlenu w czystej wodzie w temperaturach 20°C oraz 30°C, pozostającej w równowadze termodynamicznej z powietrzem atmosferycznym.

Wartość stałej Henry'ego dla układu tlen-woda:

$$T=293 \text{ K}$$

$$K_H^I = 1,425 \times 10^{-8} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ Pa})$$

$$T=303 \text{ K}$$

$$K_H^{II} = 1,200 \times 10^{-8} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ Pa})$$



ZADANIE 7.

100 L wody zawierającej 5 ppm dichlorobenzenu zostało wylanych na $0,2 \text{ m}^3$ suchej gleby. Ile dichlorobenzenu w stanie równowagi ulegnie sorpcji w matrycy glebowej a ile pozostanie w wodzie?

Wartość gęstości nasypowej gleby wynosi 1200 kg m^3 . Natomiast stała podziału dichlorobenzenu $K_d = 10$.

