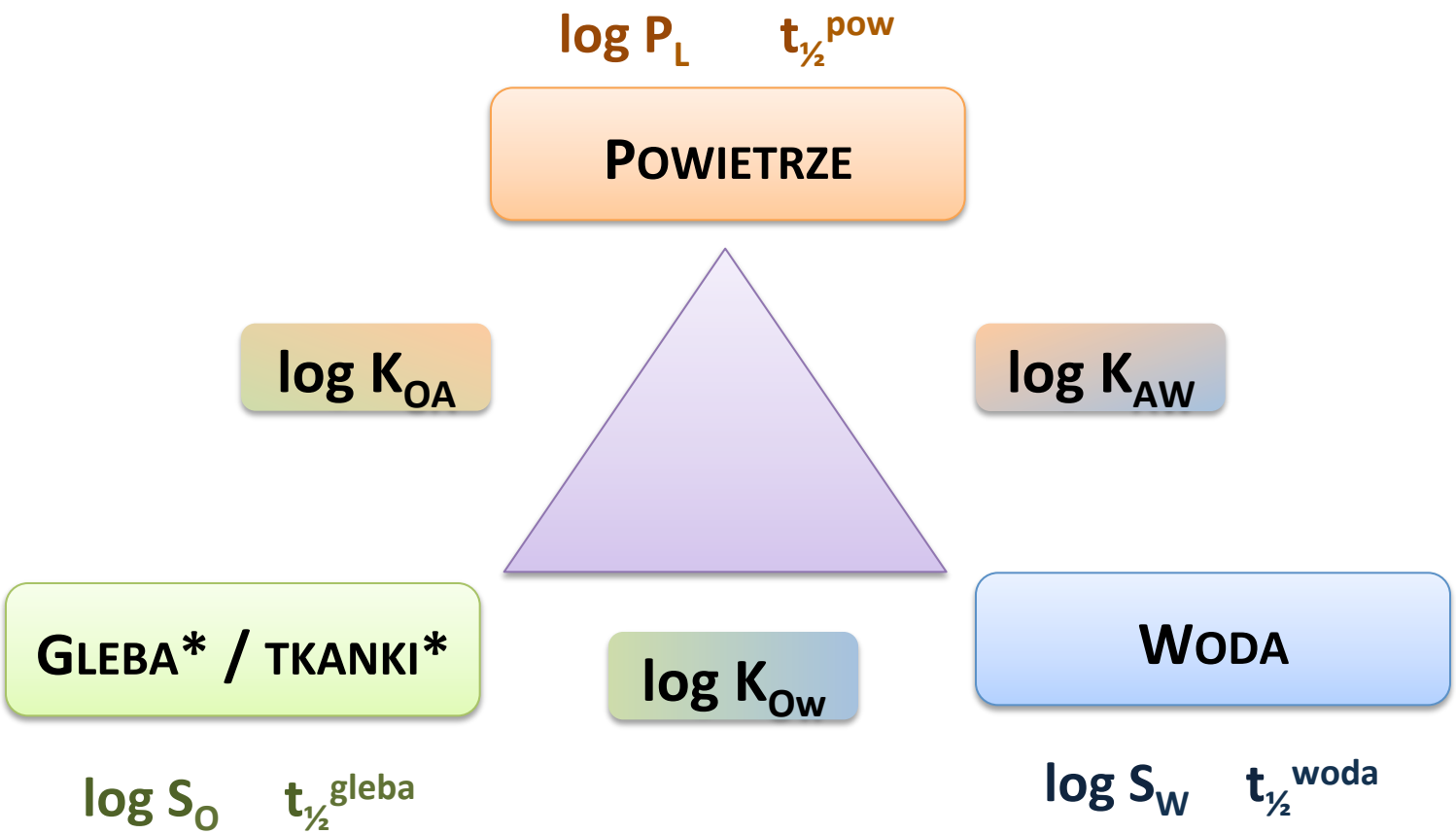
Modelowanie w Ochronie Środowiska

Ćwiczenie 1

Część I

Parametry fizyko-chemiczne wpływające na trwałość i rozprzestrzenianie się związków chemicznych w środowisku naturalnym

Komponenty środowiska



***wzorcem** środowisk **hydrofobowych** jest **n-oktanol**

TRWAŁOŚĆ

- czas przebywania związku chemicznego w środowisku
- miara trwałości:

$t_{½}$ czas połowicznego zaniku [h, d lub y]

okres , po którym stężenie związku chemicznego w danym elemencie środowiska (powietrzu, glebie, wodzie) zmniejszy się o połowę

LOTNOŚĆ

- tendencja substancji do ucieczki do fazy gazowej / łatwość parowania /
- miara lotności:

P prężność pary [Pa]

ciśnienie wywierane w danej temperaturze przez gaz będący w równowadze 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

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,

Zależności pomiędzy współczynnikami podziału

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

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

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

Stała Henry'ego

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

P_{aq} – prężność nasyconej pary
K_H – stała Henry'ego [Pa m^3 /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
x_i – ułamek molowy substancji w roztworze

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

R – stała gazowa [m^3 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	$\frac{mol}{L \times atm}$	$\frac{L \times atm}{mol}$	atm	bezwym.

Część II

Sporządzenie pełnej charakterystyki ryzyka wybranych substancji chemicznych metodą oceny punktowej

Ocena bezpieczeństwa chemicznego

Ocena zagrożenia

(Hazard Assessment, **HA**)

Oparta na klasyfikacji substancji chemicznych do grupy PBT lub vPvB, zgodnie z kryteriami REACH

Ocena narażenia

(Exposure Assessment, **EA**)

Oparta o dane dotyczące sposobu stosowania danej substancji chemicznej i ilości produkcji (tonażu)

Charakterystyka ryzyka

(Risk Charaterization, **RC**)

OCENA ZAGROŻENIA

System punktowy – od 0 do 4 punktów.

$$W_{HA} = W_P + W_B + W_T$$

HA ocena zagrożenia

P środowiskowa trwałość substancji (Persistence) (0/1)

B tendencja substancji do ulegania procesom bioakumulacji (Bioaccumulation) (0/1)

T toksyczność substancji (Toxicity) (nasze założenie: $W_T = 1$)

UWAGA!

Jeśli substancja spełnia kryteria vPvB należy jej przyznać 4 punkty W_{HA}

Ocena zagrożenia - bioakumulacja

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

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

Ocena zagrożenia - kryteria

Kryterium klasyfikacyjne	PBT	vPvB
Trwałość Oszacowanie trwałości powinno bazować na wartościach tzw. **czasów połowicznego zaniku** danej substancji w wodzie, glebie i osadach dennych oraz w powietrzu. Jeśli brak danych na temat trwałości substancji w atmosferze to należy uwzględnić jej zdolność do ulegania transportowi na dalekie dystanse.	$t_{1/2}$ > 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
Bioakumulacja Bioakumulacja powinna być oszacowana na podstawie wartości współczynnika biokoncentracji, **BCF** lub współczynnika bioakumulacji, **BAF**, wyznaczonego na podstawie doświadczeń przeprowadzonych z udziałem organizmów wodnych. 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 dowodzi, iż zachodzą silne procesy bioakumulacji substancji w łańcuchu zależności troficznych	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 ZAGROŻENIA - TRWAŁOŚĆ

Do oceny trwałości substancji chemicznej w środowisku wykorzystuje się dane obliczone za pomocą modeli BIOWIN (głównie modułów **BioWin3** oraz **BioWin6**) wchodzących w skład pakietu EPI Suite (Syracuse Research Corporation, USA).

BioWin3 oblicza **szybkość, z jaką substancja ulegnie biodegradacji w** modelowanych warunkach środowiskowych. Umożliwia oszacowanie czasu połowicznego zaniku związku chemicznego.

BioWin3	$t_{1/2}$
5	godziny
4	dni
3	tygodnie
2	miesiące
1	dłużej (lata)

BioWin6 oblicza **prawdopodobieństwo**, iż dana substancja chemiczna będzie ulegała **natychmiastowej biodegradacji** w środowisku naturalnym. Wartość prawdopodobieństwa **P > 0,5** sugeruje, iż substancja **ulega biodegradacji** (jest nietrwała), zaś **P < 0.5**, iż substancja **nie ulega biodegradacji** i jest substancją trwałą w modelowanych warunkach środowiskowych

OCENA ZAGROŻENIA - TRWAŁOŚĆ

Substancję należy uznać za trwałą (to znaczy przyznać jej 1 punkt W_P) w środowisku, jeśli:

a) rezultat otrzymany z modelu **BioWin3** oznacza iż **czas** połowicznego zaniku substancji w środowisku **dłuższy niż 'tygodnie',** tj. **< 3**

oraz

b) prawdopodobieństwo oszacowane za pomocą modelu **BioWin6** wynosi **P < 0.5** (substancja **nie ulega** szybkiej **biodegradacji** więc charakteryzuje się trwałością w środowisku naturalnym)

Ocena narażenia

$$W_{EA} = W_{CP} \times f$$

W_{EA} ocena stosowania substancji (Exposure Assessment) wyznaczona w oparciu o dane na temat ilości wyprodukowanej substancji oraz sposobu jej stosowania (w skali roku)

W_{CP} całkowita ilość wyprodukowanej substancji chemicznej w skali roku (tony)

f współczynnik korekcyjny związany ze sposobem stosowania substancji

W_{CP}	Roczna produkcja (tony)
0	0-1
1	1-10
2	10-100
3	100-1000
4	>1000

f	Sposób stosowania substancji
0.1	W systemie kontrolowanym (izolowanym, zamkniętym)
0.2	W przemyśle (instalacje nie rozproszone)
0.5	Instalacje rozproszone
1	W środowisku

Pełna charakterystyka ryzyka

System punktowy dla pełnej charakterystyki ryzyka (od 1 do 5 punktów).

Punkty W_{RC} przyznawane są w oparciu o punkty HA i punkty EA według poniższego schematu.

Gdzie wynik **1** oznacza **najwyższy**, a **5 najniższy priorytet** zanieczyszczenia.

W_{RC}		W_{EA}				
		4	**3**	**2**	**1**	**0**
W_{HA}	**4**	1	1	2	3	5
	3	1	2	2	3	5
	2	2	2	3	4	5
	1	3	3	4	4	5
	0	5	5	5	5	5