

Ćwiczenie 3. Modelowanie całkowitej trwałości i mobilności badanych związków w środowisku

I. Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest nabycie umiejętności wykonania i zinterpretowania wyników modelowania całkowitej trwałości i mobilności związków z grupy Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych.

II. Zagadnienia do samodzielnego opracowania:

Wielokomponentowe modele (MM models) rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń chemicznych w środowisku, zastosowanie modeli MM, poziomy kompleksowości modeli MM, podział modeli MM ze względu na zasięg regionalny, dane wejściowe do modeli MM.

III. Wstęp teoretyczny

Wielokomponentowe modele rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w środowisku (ang. Multimedia mass-balance models, MM) stanowią użyteczne narzędzie badawcze pozwalające na ocenę wpływu poszczególnych komponentów środowiska na transport i deponowanie substancji chemicznych a ponadto umożliwiają grupowanie zanieczyszczeń obecnych w środowisku ze względu na ich potencjał rozprzestrzeniania się i trwałość. Kompleksowość modeli MM zależy od przyjętych założeń termodynamicznych oraz od zasięgu regionalnego. Wyróżnia się cztery poziomy kompleksowości modelu z uwagi na założenia termodynamiczne:

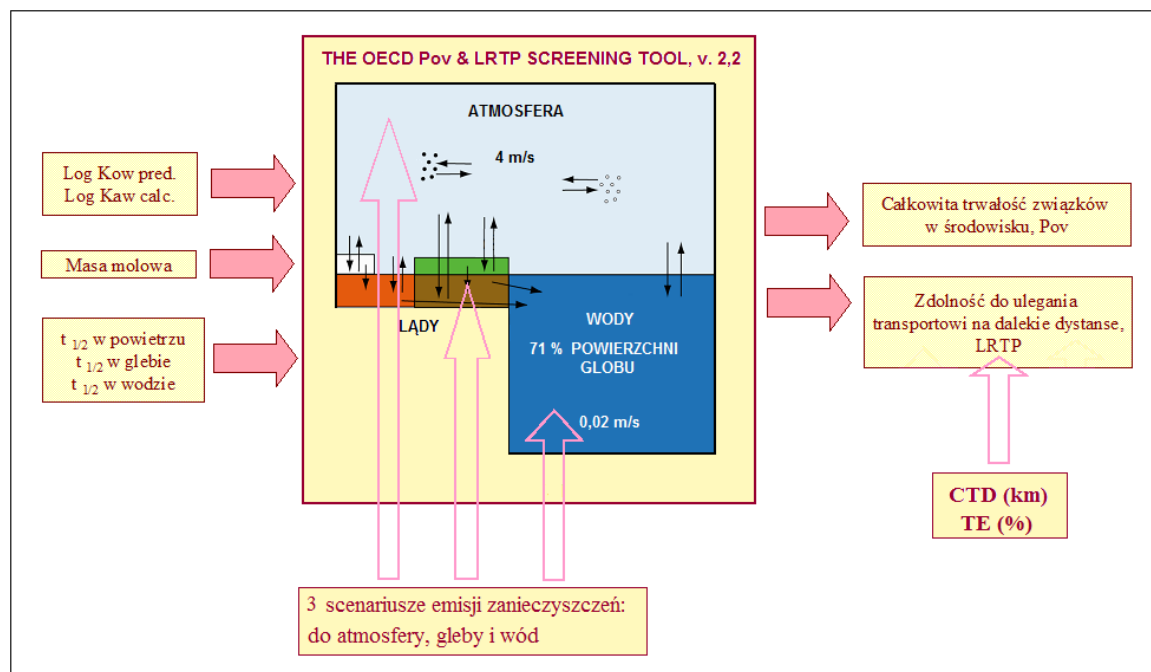
- 1) poziom I (układ zamknięty, stan równowagi, stan stacjonarny),
- 2) poziom II (układ otwarty, stan równowagi, stan stacjonarny),
- 3) poziom III (system otwarty, brak równowagi, stan stacjonarny),
- 4) poziom IV (system otwarty, brak równowagi, model dynamiczny).

Modelowanie całkowitej trwałości omawianych chemikaliów w środowisku, P_{OV} , oraz ich środowiskowej mobilności, LRTP, przeprowadzić można z pomocą rekomendowanego przez OECD wieloelementowego modelu losów zanieczyszczeń w środowisku "The OECD P_{OV} and LRTP Screening Tool v 2.2", w skrócie "The Tool".

Dane wejściowe wymagane do rozpoczęcia procedury modelowania obejmują: oszacowane wartości czasów połowicznego zaniku określonych chemikaliów w powietrzu ($t_{1/2}^a$), wodzie ($t_{1/2}^w$) i glebie ($t_{1/2}^s$), wartości współczynników podziału n-oktanol/woda ($\log K_{OW}$) oraz powietrze/woda ($\log K_{AW}$), a także wartości mas molowych (MW) poszczególnych związków. Modelowe obliczenia wykonywane są w ramach wieloelementowego modelu typu "Level III".

Model składa się z trzech głównych faz, reprezentujących wierzchnią warstwę gleby (łącznie ze stałymi cząstkami gleby, porami w glebie wypełnionymi powietrzem i porami w glebie wypełnionymi wodą), powierzchnię mórz i oceanów (z uwzględnieniem zawieszonych cząstek stałych) oraz troposferę (z uwzględnieniem aerozoli). Zakłada pokrycie powierzchni Ziemi w 71 % wodami; wysokość troposfery równą 6 km; miąższość warstwy gleby oraz głębokość wód powierzchniowych wynoszące, odpowiednio, 0.1 i 100 m; prędkość wiatru równą 4 m/s, oraz prędkość przepływu wody – 0,02 m/s.

Obliczenia modelowe przeprowadza się w trzech odrębnych cyklach zakładających trzy różne scenariusze emisji badanej substancji do środowiska: bezpośrednią emisję do powietrza, wody i gleby. Dla każdej z możliwych emisji oblicza się całkowitą trwałość oraz mobilność analizowanych kongenerów w środowisku. L RTP zdefiniowany jest za pomocą dwóch miar środowiskowej mobilności chemikaliów: charakterystycznej odległości oraz efektywności ich przemieszczania.



Całkowita trwałość substancji (Overall Persistence, P_{OV} , dni) jest miarą czasu wymaganego do degradacji tej substancji w środowisku. Dla każdego scenariusza emisji (woda, powietrze, gleba), P_{OV} obliczony jest jako stosunek całkowitej masy substancji obecnej w środowisku do sumy wszystkich strumieni degradacji w poszczególnych fazach:

$$P_{OV} = \frac{M_{TOT}}{F_{DEG,A} + F_{DEG,W} + F_{DEG,S}}$$

P_{OV} – całkowita trwałość substancji w środowisku (dni);

M_{TOT} – całkowita masa substancji w rozpatrywanym medium (kg);

$F_{DEG,A}$ – masowy strumień degradacji substancji w powietrzu (kg/h);

$F_{DEG,W}$ – masowy strumień degradacji substancji w wodzie (kg/h);

$F_{DEG,S}$ – masowy strumień degradacji substancji w glebie (kg/h)

Wartość **krytyczna** P_{OV} wynosi **195 dni**.

Charakterystyczna odległość przemieszczania (Characteristic Travel Distance, **CTD**, km) jest wielkością opisującą odległość między punktem uwalniania danej substancji do środowiska a punktem, w którym stężenie tej substancji wynosi około 37 % początkowej wartości.

W przypadku CTD procedurę modelowania przeprowadza się dla dwóch scenariuszy emisji (do powietrza i do wody), gdyż gleba traktowana jest jako element środowiska nie ulegający przemieszczaniu wraz z obecnymi w niej chemikaliami:

$$CTD = \frac{M_{TOT}}{F_E} \times \frac{M_i}{M_{TOT}} \times v$$

CTD – charakterystyczna odległość przemieszczania (km);

M_{TOT} – całkowita masa substancji w rozpatrywanym medium (kg);

F_E – całkowity strumień emisji wpływający do danego medium w i-tym scenariuszu emisji (kg/h);

M_i – całkowita masa substancji w części medium odpowiedzialnej za transport substancji (kg);

v – założona prędkość transportu w części medium odpowiedzialnej za transport substancji (km/h)

Wartość **krytyczna CTD** wynosi **5096,73 km**.

Efektywność przemieszczania substancji (Transfer Efficiency, **TE**, %) jest miarą, która wyraża stosunek masowego strumienia substancji trafiającego do docelowego elementu środowiska do masowego strumienia emisji i obliczana jest przez model The Tool dla wszystkich trzech scenariuszy emisji. Uzyskanie wartości wydajności przemieszczania większej niż 100 % jest możliwe w przypadku substancji cyrkulujących pomiędzy atmosferą a powierzchnią gleby lub wody:

$$TE = \frac{F'_D}{F_E} \times 100\%$$

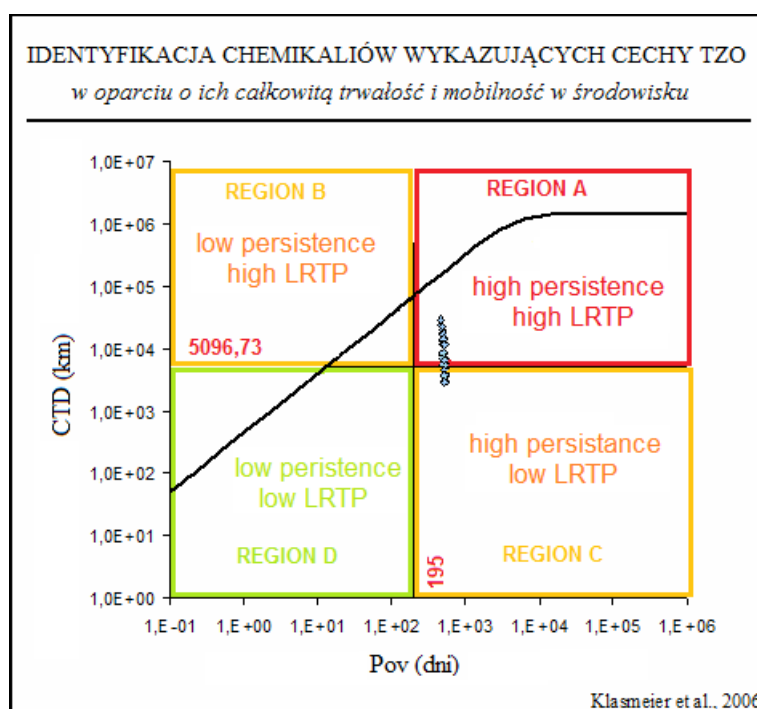
TE – efektywność przemieszczania substancji (%);

F'_D – strumień depozycji substancji w atmosferze w rejonie docelowym (mol/h);

F_E – strumień emisji substancji do rejonu źródłowego (mol/h)

Wartości P_{OV} , CTD oraz TE brane pod uwagę jako wynik modelowania są maksymalnymi wartościami uzyskanymi w wyniku trzech (dla P_{OV} i TE) lub dwóch (dla CTD) przeprowadzonych cykli obliczeniowych.

Wartość **krytyczna TE** wynosi **2.248%**

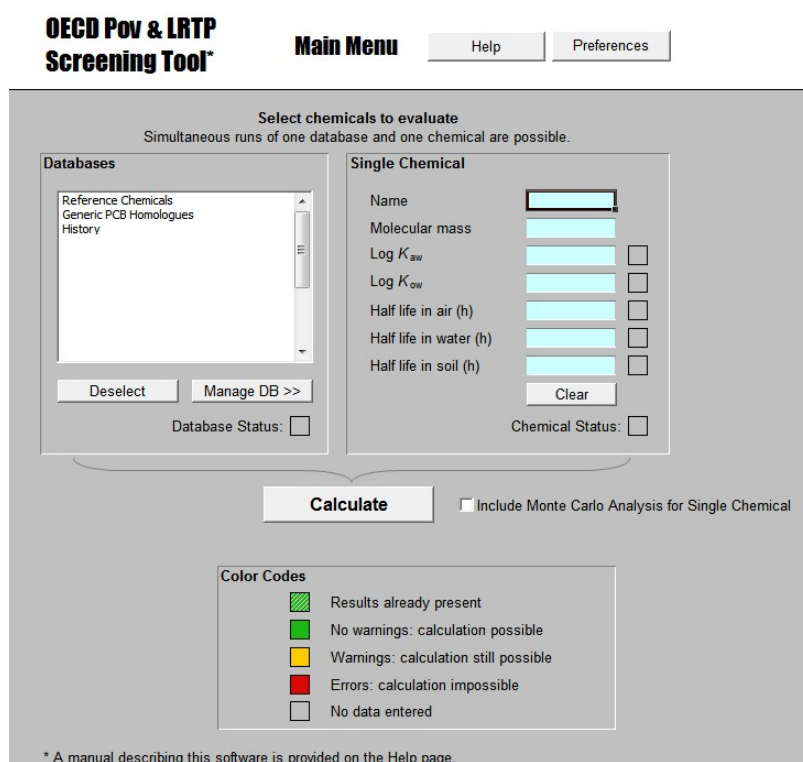


IV. Modelowanie środowiskowe. Symulacja rozprzestrzeniania się Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych w środowisku w programie OECD Tool 2.2.

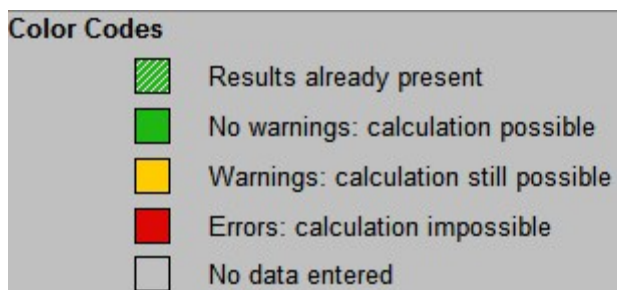
Aby program OECD Tool działał, musi być zainstalowany MS Office Excel, który wspiera język programowania Visual Basic. Przy pierwszym uruchomieniu należy włączyć makra.

Dla użytkowników pakietu Office 2007 lub nowszego, należy kliknąć **przycisk pakietu Microsoft Office** następnie przycisk **Opcje programu Excel**. Następnie wybrać pozycję **Centrum zaufania**, przycisk **Ustawienia centrum zaufania**, a następnie kliknąć pozycję **Ustawienia makr**. Na końcu należy zaznaczyć opcję **Włącz wszystkie makra**.

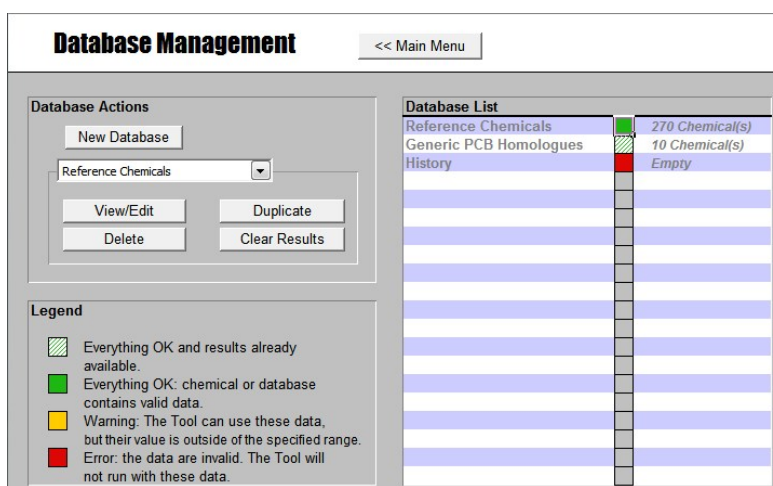
OBSŁUGA PROGRAMU:



Kolor bazy informuje o wiarygodności danych liczbowych, podobnie przy wprowadzaniu danych nowych substancji.



Okno zarządzania bazami danych, po kliknięciu "Manage DB >>":



Bazami danych zarządza się z okienka Database Actions:

"New Database" - tworzy i dodaje własną bazę z nazwą użytkownika

"Duplicate" - wykonuje kopię wybranej bazy

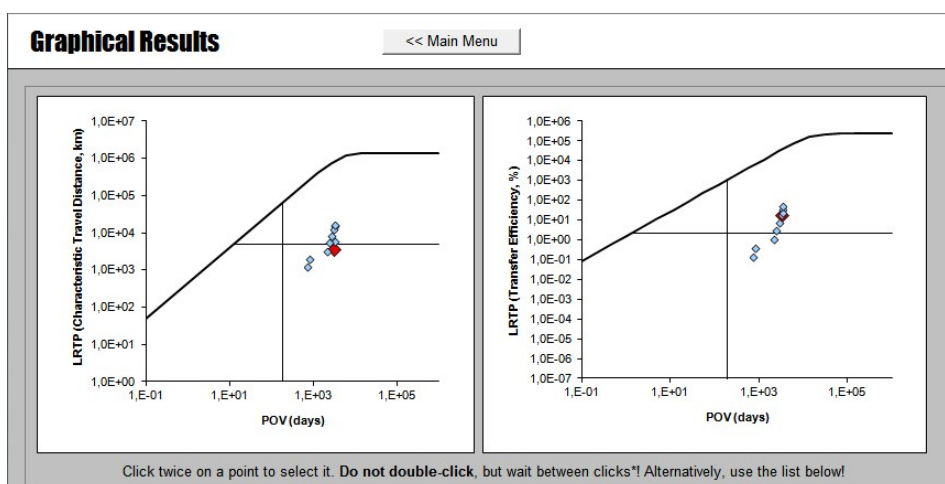
"Delete" - usuwanie zaznaczonego elementu (wymagane potwierdzenie)

"Clear Results" - czyszczenie aktywnej bazy, na której pracujemy. Kasuje dotychczasowe wyniki i zmienia kolor znacznika z białozielonego na zielony. Bez tego, istniejące wyniki nie będą przeliczane przez naciśnięcie "Results"

"Edit" - wyświetla zawartość bazy, można ją modyfikować. (Podwójne kliknięcie bazy w prawym oknie Database List nie będzie skutkowało jej otwarciem, jedynie edycją nazwy).

Database Editor								<< Main Menu
<< Return		Check Validity		Sort by: Name		Filters On/Off		
Name: Generic PCB Homologues				Results: Out of date				
Chemical Name	Molar Mass (g/mol)	Log K_{AW}	Log K_{OW}	Half-life in air (hours)	Half-life in water (hours)	Half-life in soil (hours)	POV	
DecaChlorPCBs	498.65	-2,75	8,75732	5593,182621	55000	55000		
DiChloroPCBs	223,026	-2	5,22933	97,19837395	5500	17000		
HeptaChloroPCBs	395,291	-2	7,43432	1223,655029	55000	55000		
HexaChloroPCBs	360,838	-2	6,99333	737,3250681	55000	55000		
MonoChloroPCBs	188,573	-2	4,78833	58,56781197	5500	17000		
NonaChloroPCBs	464,197	-2,5	8,31632	3370,225805	55000	55000		
OctaChloroPCBs	429,744	-2	7,87532	2030,761866	55000	55000		
PentaChloroPCBs	326,385	-2	6,55233	444,2822878	55000	55000		
TetraChloroPCBs	291,932	-2	6,11133	267,7065514	55000	55000		
TriChloroPCBs	257,479	-2	5,67033	161,3091488	17000	55000		

Wykresy końcowe przewidywanego potencjału zasięgu związków oraz trwałości ogólnej w środowisku.



V. Przebieg ćwiczenia:

Za pomocą programów EPISuite oraz PBT Profiler proszę oszacować wartości (i) Molar Mass (g/mol); (ii) log Kaw est. (EPI suite); (iii) log Kow est. (EPI Suite); (iv) half-life air (hours) (PBT); (v) half-life water (hours) (PBT) oraz (vi) half-life soil (hours) (PBT) dla poniższych związków:

CAS	Nazwa
108-90-7	1-chlorobenzene
95-50-1	1,2-dichlorobenzene
541-73-1	1,3-dichlorobenzene
118-74-1	1,2,3,4,5,6-hexachlorobenzene
2052075	2-bromobiphenyl
92-86-4	4,4`-dibromobiphenyl
59080-33-0	2,4,6-tribromobiphenyl
13654-09-6	2,2`,3,3`,4,4`,5,5`,6,6`-decabromobiphenyl
83704-22-7	1,2,3,7-tetrachlorodibenzofuran
89059-46-1	2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran
51207-31-9	
67562-39-4	1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran
39001-02-0	1,2,3,4,5,6,7,8-octachlorodibenzofuran

Na podstawie zebranych danych, za pomocą programu The Tool należy oszacować główne medium transportu (powietrze, woda, gleba), zasięg transportu LRTP i trwałość ogólną Pov dla powyższych związków chemicznych. W oparciu o uzyskane wyniki należy uszeregować związki według rosnącego (I) zasięgu transportu LRTP oraz (II) według trwałości ogólnej.

VI. Sprawozdanie:

Sprawozdanie w wersji elektronicznej powinno (i) przyczynę i cel wykonywanej analizy (ii) uzyskane rezultaty opracowane zgodnie z wytycznymi podanymi w instrukcji (iii) wnioski.

Obowiązuje **odpowiednia forma** sprawozdania. Sprawozdania niezgodne z poniższym formatem **nie zostaną** sprawdzone.

Format: **.doc**. Nazwa pliku według schematu: **Nazwisko_numer indeksu_ćw3_MM_spr**

VII. Literatura

- Wegmann, F., L. Cavin, M. MacLeod, M. Scheringer and K. Hungerbühler (2008). "The OECD software tool for screening chemicals for persistence and long-range transport potential." *Environmental Modelling & Software* 24(2): 228-237
<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2008.06.014>
- Podręcznik użytkownika programu "The OECD POV and LRTP Screening Tool, Version 2.2":
<http://www.oecd.org/chemicalsafety/assessmentofchemicals/45373514.pdf>
- OECD 2004 - Guidance Document on the Use of Multimedia Models for Estimating Overall Environmental Persistence and Long-Range Transport:

http://www.oecd-ilibrary.org/environment/guidance-document-on-the-use-of-multimedia-models-for-estimating-overall-environmental-persistence-and-long-range-transport_9789264079137-en

VII. Oprogramowanie:

- OECD Pov and LRTP Screening Tool:
<http://www.oecd.org/chemicalsafety/assessmentofchemicals/oecdповandlrtpscreeningtool.htm>
- Estimation Program Interface (EPI) Suite:
<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>
- Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Profiles Estimated for Organic Chemicals:
<http://www.pbtprofiler.net>