

Łukasz DĄBROWSKI

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J.J. Śniadeckich
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: lukas@utp.edu.pl

Zastosowanie modeli fugatywnościowych do opisu procesów rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń środowiska

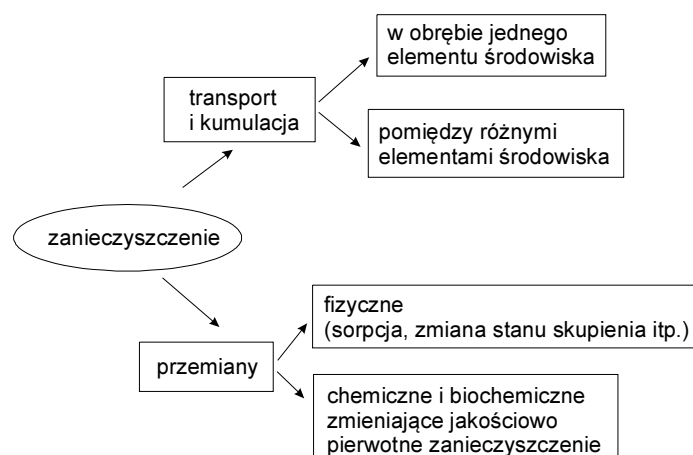
Modelowanie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w środowisku jest jednym ze sposobów oceny stopnia narażenia ekosystemu na negatywne oddziaływanie substancji chemicznych. W tym celu wykorzystuje się szereg modeli dedykowanych do określonych elementów środowiska (powietrze, woda, gleba) o różnym stopniu komplikacji. Modele fugatywnościowe są propozycją ogólnego opisu zachowania się zanieczyszczenia w środowisku, które składać się może z wielu elementów - modelowanych łącznie. Tym samym możliwa jest symulacja w odniesieniu do całego ekosystemu. W pracy przedstawiono podstawowe założenia modeli fugatywnościowych na poziomach I-IV. Dokonano też przeglądu współczesnej literatury na temat zastosowania modeli w bardzo różnorodnych sytuacjach. Modele fugatywnościowe umożliwiają w praktyce operowanie dowolnym przedziałem czasowo-przestrzennym, co stanowi o szerokich możliwościach ich zastosowania.

Słowa kluczowe: modele fugatywnościowe, zanieczyszczenia środowiska, fugatywność, rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń

Wstęp

Zanieczyszczenia dostające się do środowiska stwarzają bezpośrednie zagrożenie dla poprawnego funkcjonowania ekosystemów. W szczególności dotyczy to substancji należących do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO - ang. Persistent Organic Pollutants - POPs), ale także innych związków, powszechnie stosowanych w różnych dziedzinach życia, a przez to stale obecnych w środowisku (np. ftalany, środki konserwujące, dodatki do żywności itp.).

W środowisku przyrodniczym związki chemiczne mogą ulegać różnym przemianom (rys. 1), zmieniającym zarówno ich położenie w czasoprzestrzeni (adwekcja), jak i naturę fizyczną oraz chemiczną. Przemiany chemiczne z reguły traktowane są jako reakcje pierwszego rzędu (fotoliza, utlenianie, hydroliza, biodegradacja). Ze względu na potencjalnie negatywny wpływ wielu związków chemicznych na środowisko (traktowanych jako zanieczyszczenia) istnieje konieczność monitorowania ich zawartości w poszczególnych elementach środowiska.



Rys. 1. Przemiany zanieczyszczeń w środowisku

Fig. 1. Contaminants transformation of in environment

Oprócz bezpośrednich pomiarów powszechnie stosuje się modelowanie procesów rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w poszczególnych elementach środowiska [1-3]. W odróżnieniu od nich tzw. modele fugatywnościowe są próbą opisu przemian związków w środowisku traktowanym całościowo, tj. składającym się z dowolnie wielu elementów (woda, gleba, powietrze i in.).

1. Modele fugatywnościowe

Pojęcie fugatywności (łac. *fugare* - ulatniać się) zostało wprowadzone przez G.N. Lewisa na początku XX wieku. Fugatywność nazywana jest także lotnością lub aktywnością ciśnieniową i służy do określenia stanu równowagi w układach wielofazowych. Jest to wielkość proporcjonalna do stężenia substancji, określająca odchylenia właściwości substancji rzeczywistych od gazu doskonałego [4, 5]. W praktyce fugatywność może być stosowana przy określeniu tendencji substancji (wyrażonej jako ciśnienie cząstkowe) do opuszczenia jednej fazy i migracji do innej. Fugatywność porównuje się do temperatury w opisie stanu równowagi termicznej - określa kierunek przenoszenia ciepła [5], lecz pojęcie to znalazło także zastosowanie w opisie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w środowisku [6-8].

W przypadku gdy fugatywność substancji w dwóch różnych elementach środowiska (np. woda, osad denny) jest taka sama, oznacza to, że istnieje stan równowagi dla tej substancji między ośrodkami - mimo różnic w stężeniach w każdym z nich. Różnice te wynikają z pojemności ośrodka względem substancji (Z). W przypadku gdy w jednym z ośrodków fugatywność jest większa - substancja przemieści się do drugiego ośrodka aż do ustalenia się stanu równowagi.

Zależność pomiędzy fugatywnością (f , Pa) a stężeniem (C , $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) oraz pojemnością fugatywnościową (Z , $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$) opisuje wzór:

$$f = \frac{C}{Z} \quad (1)$$

Pojemność fugatywnościowa, czyli pojemność ośrodka (elementu środowiska np.: wody, powietrza, gleby itd.) w odniesieniu do danego zanieczyszczenia może być oszacowana za pomocą odpowiednich wzorów, przedstawionych w tabeli 1.

Tabela 1. Wzory pozwalające na obliczenie pojemności fugatywnościowej w różnych elementach środowiska

Table 1. Formulae for calculation of fugacity capacity constants in various compartments

Element środowiska	Wzór	Objaśnienia
powietrze	$\frac{1}{RT}$	R - stała gazowa ($8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) T - temperatura, K
woda	$\frac{1}{H}$	H - stała Henry'ego, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
cząstki stałe (gleba, osad denny i in.)	$\frac{K_s \rho_s}{H}$	K_s - współczynnik podziału substancji pomiędzy ciałem stałym i wodą, dm^3/kg ρ_s - gęstość ciała stałego, kg/dm^3
organizmy wodne	$\frac{K_b \rho_b}{H}$	K_b - współczynnik podziału substancji pomiędzy organizmami wodnymi i wodą, inaczej: współczynnik biokoncentracji (BCF), dm^3/kg ρ_b - gęstość organizmów wodnych, kg/dm^3

Dane konieczne do obliczenia współczynników Z można czerpać ze zbioru danych doświadczalnych dostępnych w postaci opracowań książkowych (poradniki fizykochemiczne) lub elektronicznych. Przykładem tego ostatniego może być pakiet EpiSuite dostępny nieodpłatnie na stronach Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA), zawierający właściwości fizykochemiczne ponad 40 000 związków [9]. Oprogramowanie to umożliwia także oszacowanie danych niedostępnych ze źródeł literaturowych. Ze względu na brak danych doświadczalnych - w szczególności współczynników podziału pomiędzy poszczególnymi elementami środowiska - muszą być one szacowane z wykorzystaniem szeregu możliwych wzorów empirycznych lub innych metod obliczeniowych. Oszacowania wielu właściwości dokonuje się na zasadzie podobieństwa do znanych i dobrze scharakteryzowanych substancji z wykorzystaniem łatwodostępnych danych, takich jak: masa molowa, rozpuszczalność czy współczynnik podziału oktanol - woda (K_{ow} , przedstawiany zazwyczaj w formie zlogarytmowanej jako $\log K_{ow}$ lub $\log P$). $\log P$ stosowany jest na przykład do oszacowania rozpuszczalności w wodzie wielu trudnorozpuszczalnych w tym rozpuszczalniku związków.

W wyniku oszacowania rzeczywistych właściwości związku chemicznego zawsze uzyskuje się jedynie przybliżone wartości. Z tego też względu zastosowany do opisu rozprzestrzeniania się substancji w środowisku model powinien być na tyle prosty, aby przede wszystkim zapewnić dostępność danych doświadczalnych, preferowanych w przypadku obliczeń.

Tabela 2. Przykładowe wzory empiryczne służące do oszacowania właściwości fizykochemicznych substancji [10]

Table 2. Sample empirical formulae prior to estimation of physical - chemical properties of substances [10]

Szacowany parametr	Wzór	Opis symboli
współczynnik podziału faza stała/roztwór	$K_D = K_{OC} OC$	K_{OC} - współczynnik podziału woda : węgiel organiczny, OC - zawartość węgla organicznego, g OC/g gleby
stała Henry'ego	$H = \frac{V_p M_{mol}}{Rozp}$	V_p - prężność par, Pa, M_{mol} - masa molowa, g/mol, Rozp - rozpuszczalność w wodzie, mg/dm ³
współczynnik podziału powietrze/woda	$K_{powietrze-woda} = \frac{H}{RT}$	R - uniwersalna stała gazowa (8,314 Pa·m ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹), T - temperatura na granicy faz: powietrze/woda, K

W oparciu o pojęcie fugatywności Mackay zaproponował cztery podstawowe modele (poziomy) opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w środowisku. Określone są one jako modele fugatywnościowe na poziomie od I do IV. Różnią się one przyjętymi uproszczeniami, a co za tym idzie, ilością danych niezbędnych do wykonania obliczeń. Im wyższy poziom modelu - tym bardziej przystający do rzeczywistej sytuacji opis.

Tabela 3. Porównanie modeli fugatywnościowych

Table 3. Comparison of the fugacity models

Poziom modelu fugatywnościowego	Stan równowagi pomiędzy elementami środowiska	Fugatywność	Emisja zanieczyszczeń	Transport zanieczyszczeń w obrębie jednego elementu środowiska	Wymiana zanieczyszczeń pomiędzy elementami środowiska	Przemiany zanieczyszczeń
poziom I	+	równa dla wszystkich elementów środowiska	jednorazowa	-	-	-
poziom II	+	równa dla wszystkich elementów środowiska	ze stałą szybkością	+	-	+
poziom III	brak: stan stacjonarny (niezmienny w czasie)	różna dla różnych elementów środowiska	ze stałą szybkością do różnych elementów środowiska	+	+	+
poziom IV	brak: stan dynamiczny (zmienny w czasie)	różna dla różnych elementów środowiska	ze zmienną szybkością do różnych elementów środowiska	+	+	+

„+” - uwzględniono w modelu; „-” - nie uwzględniono w modelu

Użyteczność poszczególnych poziomów w tworzeniu modeli fugatywnościowych zależy od stopnia złożoności badanego obiektu oraz od celu modelowania i dostępności danych wejściowych. W praktyce wykorzystuje się przede wszystkim modele na poziomach III i IV ze względu na brak ograniczeń i uproszczeń istniejących na niższych poziomach. Przytoczone w kolejnych punktach wzory, będące podstawą modeli fugatywnościowych, zostały zaczerpnięte z prac Mackaya i współpracowników [5-8]. Na stronie internetowej Centrum modelowania środowiskowego i przemian chemicznych (The Canadian Centre for Environmental Modelling and Chemistry) [11] dostępne są programy komputerowe możliwe do zastosowania w przypadku prowadzenia ogólnych rozważań na temat potencjalnych możliwości migracji zanieczyszczenia w środowisku. Znajdują się tam także programy wykorzystujące koncepcje fugatywności w przypadku rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w określonym elemencie środowiska, np. glebie, osadach dennych i in.

1.1. Model fugatywnościowy - poziom I

Model ten zakłada daleko idące uproszczenie symulowanego obiektu (jakim jest środowisko) oraz procesów w nim zachodzących. Przyjmuje się zamknięty system, składający się z dowolnej liczby homogenicznych elementów (przedziałów środowiska), pomiędzy którymi dla danego zanieczyszczenia czas ustalania się równowagi jest zanedbywalnie mały. W modelu tym nie uwzględnia się ani przemian fizycznych ani chemicznych substancji - pomija się także możliwość jej transportu w obrębie elementów środowiska lub pomiędzy nimi. W praktyce model ten służy przede wszystkim zgrubnemu oszacowaniu zachowania się zanieczyszczenia w środowisku oraz porównaniu substancji pod względem możliwości migracji i kumulacji w różnych ośrodkach.

Fugatywność danego zanieczyszczenia w układzie oblicza się ze wzoru:

$$f = \frac{M}{\sum V_i Z_i} \quad (2)$$

gdzie:

f - fugatywność,

M - ilość zanieczyszczenia, mol,

V_i - objętość i -tego elementu środowiska, m^3 ,

Z_i - pojemność fugatywnościowa.

Ponieważ w układzie istnieje stan równowagi, fugatywności w odniesieniu do poszczególnych elementów środowiska są sobie równe: $f_i = f_{i+1} = f_{i+2} = \dots = f$.

Z tego względu ilość zanieczyszczenia w danym elemencie środowiska oblicza się przez przekształcenie wzoru (2) do postaci:

$$M_i = f V_i Z_i \quad (3)$$

Ilość zanieczyszczenia wyrażoną w molach można przekształcić do postaci mającej bardziej praktyczne zastosowanie, tj. do masy (znając masę molową), lub obliczyć stężenie w danym elemencie środowiska.

1.2. Model fugatywnościowy - poziom II

Podobnie jak w modelu na poziomie I zakłada się istnienie stanu równowagi pomiędzy ośrodkami i równej dla wszystkich ośrodków fugatywności. Model ten jednak uwzględnia możliwość ubytku zanieczyszczeń na drodze ich adwekcji lub/i degradacji oraz określoną, stałą szybkość emisji zanieczyszczenia.

W modelu na poziomie II fugatywność liczona jest ze wzoru:

$$f = \frac{E}{\sum D_i} \quad (4)$$

gdzie:

E - emisja, mol/h,

D_i - fugatywnościowa stała szybkości (ang. *fugacity rate constant*), czyli szybkość ubytku zanieczyszczenia, $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Szybkość ubytku zanieczyszczenia odnosi się do dwóch procesów: adwekcji i degradacji. Dla procesu adwekcji (A) do obliczenia D wykorzystuje się wzór:

$$D_{iA} = G_i Z_i \quad (5)$$

gdzie:

G_i - przepływ danego ośrodka - wody, powietrza, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, w którym znajduje się zanieczyszczenie,

Z_i - pojemność fugatywnościowa (jak w modelu na poziomie I).

Dla procesu degradacji (R) zanieczyszczenia wzór na obliczenie D przyjmuje postać:

$$D_{iR} = k_i V_i Z_i \quad (6)$$

gdzie k_i - stała szybkości reakcji, 1/h, pozostałe oznaczenia - jak w modelu na poziomie I. W przypadku gdy znany jest okres półtrwania τ , stałą szybkości oblicza się ze wzoru:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} \quad (7)$$

Stężenia zanieczyszczeń w poszczególnych przedziałach środowiska (C_i) mogą być obliczone na podstawie równania:

$$C_i = Z_i f \quad (8)$$

1.3. Model fugatywnościowy - poziom III

W modelu tym nie przyjmuje się już - w przeciwieństwie do poprzednich poziomów - istnienia stanu równowagi, tym niemniej zakłada się niezmienność w czasie

określonych, nierównowagowych warunków - tzw. stan stacjonarny. Ze względu na różną fugatywność dla każdego z ośrodków konieczne jest uwzględnienie transportu zanieczyszczeń pomiędzy nimi w wyniku takich procesów, jak: odparowanie, depozycja, dyfuzja i inne. Zjawiska te mają charakter wymiany masy i zachodzą na powierzchniach określonego elementu środowiska. W modelu tym konieczna jest znajomość powierzchni wymiany masy (a nie - jak w poziomach I i II - objętości danego elementu). Współczynniki D wyrażać się będą ogólnym wzorem:

$$D = AUZ \quad (9)$$

gdzie:

A - pole powierzchni wymiany masy, m^2 ,

U - szybkość transportu zanieczyszczenia, m/h .

W przypadku modelu na poziomie III określa się także wielkość emisji do poszczególnych przedziałów środowiska. Całkowita ilość zanieczyszczenia równa jest sumie ilości zanieczyszczenia transportowanego na drodze adwekcji, ulegającego degradacji oraz ilości zanieczyszczenia zmieniającego ośrodek, w którym pierwotnie przebywało. Stąd + odnosząc to do dynamiki zachodzących procesów i wykorzystując współczynniki D (fugatywnościowe stałe szybkości), można zapisać równanie:

$$D_{iT} = D_{iA} + D_{iR} + \sum D_{ij} \quad (10)$$

albo wyrażając powyższe w jednostkach szybkości emisji, mol/h :

$$E_i + \sum D_{j,i}f_j = f_i D_{iT} \quad (11)$$

gdzie $\sum D_{j,i}f_j$ to suma szybkości transportu zanieczyszczenia z innych ośrodków j do ośrodka i .

Fugatywności w poszczególnych ośrodkach można obliczyć z przekształcenia wzoru (11) do postaci:

$$f_i = \frac{E_i + \sum D_{j,i}f_j}{D_{iT}} \quad (12)$$

Sumowanie we wzorach (10)-(12) zachodzi (w przypadku danego ośrodka i) dla pozostałych rozpatrywanych ośrodków j .

Dla n ośrodków środowiska otrzymuje się n równań z n nieznanymi fugatywnościami. Po ich obliczeniu możliwe jest skorzystanie z równania (8) - dla różnych fugatywności - w celu określenia stężeń zanieczyszczenia w każdym z ośrodków.

W przypadku szybkiego ustalania się stanu równowagi dla danego zanieczyszczenia pomiędzy przedziałami środowiska wyniki obliczeń na poziomie III będą bardzo zbliżone do wyników uzyskanych z poziomem II.

1.4. Model fugatywnościowy - poziom IV

Kolejny poziom modelu fugatywnościowego - znosi ograniczenie braku zmiany warunków wymiany masy w czasie. Model ten znajduje zastosowanie zasadniczo w dwóch przypadkach: do opisanego rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia dla zmiennej w czasie emisji oraz do określenia czasu niezbędnego do usunięcia zanieczyszczenia z ekosystemu lub z danego elementu środowiska.

Zawartość zanieczyszczenia w danym (i) elemencie środowiska wyrażać się będzie następującymi wzorami:

$$m_i(t) = m_i(t-1) + \Delta t \frac{dm_i}{dt} \quad (13)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{d(f_i V_i Z_i)}{dt} \quad (14)$$

Ze wzoru (14) wynika, że zmiana ilości zanieczyszczenia w i-tym elemencie zależy od różnicy szybkości wnikania i opuszczania zanieczyszczenia do/z elementu środowiska. W efekcie otrzymuje się n liniowych równań różniczkowych (n odpowiada liczbie elementów środowiska), które mogą być rozwiązane numerycznie, szczególnie gdy rozwiązanie analityczne nastęrcza trudności. W wyniku uzyskuje się zależność stężenia zanieczyszczenia w funkcji czasu.

Bilans masy zanieczyszczenia w odniesieniu do i-tego elementu środowiska (przy założeniu stałości Z i objętości) wyraża się ogólnym wzorem:

$$\Delta M_i = E_i + T_i + U_i \quad (15)$$

gdzie:

ΔM_i - zmiana zawartości zanieczyszczenia w i-tym elemencie,

E_i - emisja do i-tego elementu,

T_i - transport do i-tego elementu,

U_i - utrata zanieczyszczenia z i-tego elementu.

Zależność tę można przedstawić w postaci bardziej szczegółowego wzoru:

$$\frac{V_i Z_i df_i}{dt} = E_i(t) + \sum D_{j,i}(t) f_j(t) - f_i(t) D_{i,r}(t) \quad (16)$$

Sumowanie we wzorze (16) zachodzi (w przypadku danego ośrodka i) dla pozostałych rozpatrywanych ośrodków j.

Dokładny opis metodyki obliczeń stosowanej w modelach fugatywnościowych znajduje się w pracach Mackaya [5-8].

2. Wykorzystanie modeli fugatywnościowych w praktyce

Modele fugatywnościowe stanowią propozycję całościowego opisu przemian związków chemicznych w środowisku. W tabeli 4 przedstawiono przykładowe zestawienie z ostatnich lat zastosowania modeli w bardzo różnorodnych sytuacjach.

Tabela 4. Przegląd danych literaturowych dotyczących praktycznego zastosowania modeli fugatywnościowych
 Table 4. Review of the literature on the practical fugacity models usage

Lp.	Cel modelowania	Typ modelu fugatywnościowego	Związki	Typ ekosystemu (elementy)	Zgodność z eksperymentem	Literatura
1	określenie stopnia bioakumulacji w rybach	poziom III oraz IV	nonylofenol	wodny (warstwa podpowierzchniowa, woda, osady dennne, organizmy wodne - ryby)	b.d.	[12]
2	dystribucja różnych form metalu w jeziorze	model oparty na koncepcji fugatywności	Hg(0), MeHg, Hg(II)	jezioro (osady dennne, woda, powietrze, organizmy wodne, organizmy żyjące w osadach dennnych)	oszacowania dla typowych warunków (w wielu przypadkach brak danych pomiarowych), oszacowania w zakresie wartości pomiarowych	[13]
3	dystribucja związków organicznych w obrębie 12 regionów Francji lub w całym obszarze kraju	poziom III	izobutylen	powietrze, wody powierzchniowe, gleba, osady dennne, wody pitne, wody przybrzeżne + 10 podprzdziałów	ograniczony dostęp do danych doświadczalnych	[14]
4	przewidzenie skutków wprowadzenia nowych związków w jednym z regionów Argentyny	poziom II, zmodyfikowany	pestycydy	woda, gleba, osady dennne, człowiek	b.d.	[15]
5	symulacja stężenia zanieczyszczeń w środowisku pól ryżowych	poziom IV	pestycydy	powietrze, woda, rośliny (ryż), osady dennne, gleba	b.d.	[16]
6	oszacowanie źródła narazenia człowieka na zanieczyszczenia	model oparty na koncepcji fugatywności	DBP, DEHP	woda, powietrze, ryby, różne produkty spożywcze, gleba (do 18 elementów)	w niektórych przypadkach 10-krotne różnice	[17]
7	oszacowanie biomagnifikacji związków w jajach ryb	model oparty na koncepcji fugatywności	PCB	woda tłuszcz, białko (jaja ryb, embriony)	b.d.	[18]
8	wpływ zmiany klimatu na bilans masy zanieczyszczeń w Morzu Adriatyckim	poziom III	PCB 52, PCB 138, PCB 153	powietrze, woda, osad dennny	dobra zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń	[19]

9	rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w rzece Altamaha	poziom IV, zmodyfikowany	PCB, atrazyna	powietrze, woda, osad denny	b.d.	[20]
10	czas potrzebny do redukcji stężenia zanieczyszczenia w jeziorze Pontchartrain po emisji spowodowanej huraganem	poziom IV	benzen, atrazyna, PCB	woda, powietrze, osady denne	b.d.	[21]
11	rozprzestrzenianie się pestycydów w ulu w czasie od miesiąca do roku	poziom IV	τ -fluwalinat	pszczoły, miód, wosk, powietrze	dobra zgodność (R = 70÷80%) przewidywane stężenia często poniżej granicy oznaczalności	[22]
12	rozprzestrzenianie się związków zaburzających gospodarkę hormonalną w miejskiej oczyszczalni ścieków	model oparty na koncepcji fugatywności	alkilofenole, ftalany (8 związków)	osady, woda, powietrze	dobra zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń	[23]
13	rozprzestrzenianie się DDT w rejonie fabryki produkującej ten związek	poziom IV	p,p'-DDT	powietrze, woda, gleba, osady denne	dobra zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń	[24]
14	rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w przyzmię gleby zaolejonej oraz szacowanie czasu niezbędnego do oczyszczenia gleby	poziom I, poziomy II	benzen, antracen, fenantren, 1-metylofenantren, benzo[a]piren	woda, powietrze, składniki mineralne gleby, niewodna faza ciepla (olejowa)	b.d.	[25]
15	szacowanie stężenia lotnych związków organicznych w gazach odlotowych ze składowiska odpadów	poziom II, zmodyfikowany	chlerek winylu, benzen, 1,3-butadien, trichloroetylen	woda, powietrze (gaz odlotowy), odpady	dobra zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń	[26]
16	zanik pestycydów w dolnym biegu Żółtej Rzeki w latach 1952-2010	poziom IV	izomery HCH	powietrze, woda, gleba, osady denne oraz 5 poprzedziatów	dobra zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń	[27]
17	nażarcie człowieka na lotne substancje organiczne w basenie pływakim	poziom III	trihalometany: chloroform, BDCM, DBCM, bromoform	woda, powietrze, organizm człowieka	b.d.	[28]

DBP - ftalan dibutyli, DEHP - ftalan dietyloheksyloxy, PCB - polichlorowany bifenyl, HCH - heksachlorocykloheksan, BDCM - bromodichlorometan, DBCM - dibromochlorometan, b.d. - brak danych

We współcześnie stosowanych modelach fugatywnościowych rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń z reguły wykorzystywane są modele na poziomach III i IV. Tym niemniej nie oznacza to, że modele niższych poziomów nie mają także swego praktycznego zastosowania w odniesieniu do realnie istniejących obiektów (poz. 14 w tab. 4). Modele fugatywnościowe dotyczą głównie związków organicznych o różnych właściwościach fizykochemicznych (różnice w lotności, trwałości w środowisku itp). Analiza celów stawianych modelowaniu prowadzi do wniosku, że modele fugatywnościowe mają bardzo wszechstronne zastosowanie: od małych obiektów i krótkiego czasu (jezioro, ryby, jaja, ule, basen pływacki) do obszarów obejmujących powierzchnie większego obszaru (Francja, region Argentyny, rzeki, morza) i długiego czasu (nawet do kilkudziesięciu lat). Z tego też względu należy je traktować jako koncepcję możliwą do implementacji w bardzo różnych jakościowo warunkach (różne skale czasowo-przestrzenne modelowania). Modele fugatywnościowe umożliwiają przeprowadzenie obliczeń dla dowolnej liczby elementów środowiska. W prezentowanym przeglądzie literatury (tab. 4) liczba elementów środowiska, dla których wykonywano modelowanie waha się od kilku do kilkunastu.

W niektórych przypadkach brak możliwości dostępu do danych doświadczalnych (brak danych literaturowych lub modelowanie sytuacji mających wydarzyć się w przyszłości) ograniczał przeprowadzenie oceny zgodności modelu z rzeczywistością. W pozostałych przypadkach autorzy cytowanych opracowań uzyskiwali najczęściej dobrą zgodność danych obliczeniowych z doświadczalnymi. Dane doświadczalne pozyskiwane były na drodze eksperymentów prowadzonych równoległe do procesu modelowania lub na podstawie wyników zawartych w opracowaniach publikowanych przez innych autorów.

Przykładem dobrej zgodności danych obliczeniowych z pomiarowymi są wyniki uzyskane dla modelowania rozprzestrzeniania się związków zaburzających gospodarkę hormonalną w miejskiej oczyszczalni ścieków (poz. 12 w tab. 4). W tym przypadku dla ośmiu związków (ftalany, pochodne fenolu) różnica pomiędzy obliczonymi i zmierzonymi stężeniami substancji w ściekach zrzucanych z oczyszczalni stanowiła średnio poniżej 50% w stosunku do danych pomiarowych. Zmierzone stężenia poszczególnych substancji były z reguły niższe niż obliczone, co wynikało z faktu nieuwzględnienia w modelu wszystkich procesów zachodzących w oczyszczalni. Współczynnik determinacji R^2 dla zależności liniowej pomiędzy danymi pomiarowymi a obliczonymi wynosił aż 0,9. Na uwagę zasługuje fakt, iż rozpatrywane stężenia dla poszczególnych związków były bardzo niskie: $2\div 590 \text{ ng/dm}^3$, co niewątpliwie świadczy na korzyść opracowanego modelu.

W prezentowanych opracowaniach Autorzy przy budowie modelu wychodzą z ogólnych równań bilansu masy oraz opisu innych - istotnych dla danego ekosystemu procesów. Modele fugatywnościowe na różnych poziomach stanowią więc swego rodzaju „tworzywo” do opisu określonego przypadku. Tak więc - korzystanie z gotowych programów, o których wspomniano wcześniej, ma uzasadnienie przy wstępnym opisie zachodzących przemian.

Podsumowanie

Modele fugatywnościowe są zbiorem pewnych zależności, które umożliwiają stworzenie ogólnego modelu, mogącego w sposób zadowalający opisywać badany obiekt. Ich uniwersalność nie zdejmuje jednak z badacza obowiązku gruntownego przestudiowania zależności i charakterystyki poszczególnych elementów opisywanego systemu pod kątem ich istotności w tworzonym modelu. Tym niemniej wszechstronność zastosowania modeli fugatywnościowych może świadczyć o trafnej koncepcji leżącej u podstaw opisu zjawisk przyrodniczych stworzonej przez Mackaya.

Literatura

- [1] Bielski A., Transport zanieczyszczeń w rzece z uwzględnieniem dyfuzji dwukierunkowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15, 3, 307-322.
- [2] Hoffman S., Jasiński R., Porównanie dokładności różnych metod predykcji zanieczyszczeń powietrza, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2009, 12, 4, 307-325.
- [3] Markiewicz M., Parametryzacja procesów chemicznych w modelach rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2002, 5, 3-4, 311-330.
- [4] Kozioł A., Termodynamika procesowa i techniczna, Wykład IX: Fugatywność, Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010/2011 (<http://www.scribd.com/doc/50331642/Fugatywność>).
- [5] Webster E., Mackay D., Wania F., Arnot J., Gobas F., Gouin T., Hubbarde J., Development and Application of Models of Chemical Fate in Canada Development and Application of Models of Chemical Fate in Canada, no. 200501, Canadian Environmental Modelling Network Trent University, Ontario, Canada 2005.
- [6] Mackay D., Paterson S., Calculating fugacity, *Environmental Science & Technology* 1981, 15, 9, 1006-1014.
- [7] Mackay D., Paterson S., Fugacity revisited, *Environmental Science & Technology* 1982, 16, 12, 654A-660A.
- [8] Mackay D., Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach, CRC Press LLC, 2001.
- [9] Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.10. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC 2012 (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>, dostęp: 06.08.2013).
- [10] Vallero D.A., Environmental Contaminants: Assessment and Control, Elsevier, 2004.
- [11] The Canadian Centre for Environmental Modelling and Chemistry Model Index (<http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/models/models.html>, dostęp: 06.08.2013).
- [12] Huang G.-L., Hou S.-G., Wang L., Sun H.-W., Distribution and fate of nonylphenol in an aquatic microcosm, *Water Research* 2007, 41, 20, 4630-4638.
- [13] Diamond M., Development of a fugacity/aquivalence model of mercury dynamics in lakes, *Water, Air, and Soil Pollution* 1999, 111, 337-357.
- [14] Devillers S., Bintein J., Chemfrance: A regional level III fugacity model applied to France, *Chemosphere* 1995, 30, 3, 457-476.
- [15] Ares J., Estimating pesticide environmental risk scores with land use data and fugacity equilibrium models in Misiones, Argentina, *Agriculture, Ecosystems & Environment* 2004, 103, 1, 45-58.

- [16] Contreras W.A., Ginestar D., Paraíba L.C., Bru R., Modelling the pesticide concentration in a rice field by a level IV fugacity model coupled with a dispersion-advection equation, *Computers & Mathematics with Applications* 2008, 56, 3, 657-669.
- [17] Franco A., Prevedouros K., Alli R., Cousins I.T., Comparison and analysis of different approaches for estimating the human exposure to phthalate esters, *Environment International* 2007, 33, 3, 283-291.
- [18] Daley J.M., Leadley T.A., Drouillard K.G., Evidence for bioamplification of nine polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in yellow perch (*Perca flavescens*) eggs during incubation, *Chemosphere* 2009, 75, 11, 1500-1505.
- [19] Lamon L., Macleod M., Marcomini A., Hungerbühler K., Modeling the influence of climate change on the mass balance of polychlorinated biphenyls in the Adriatic Sea, *Chemosphere* 2012, 87, 9, 1045-1051.
- [20] Kilic S.G., Aral M.M., A fugacity based continuous and dynamic fate and transport model for river networks and its application to Altamaha River, *The Science of the Total Environment* 2009, 407, 12, 3855-3866.
- [21] Gokgoz-Kilic S., Aral M.M., Probabilistic fugacity analysis of Lake Pontchartrain pollution after Hurricane Katrina, *Journal of Environmental Management* 2008, 88, 3, 448-457.
- [22] Tremolada P., Bernardinelli I., Rossaro B., Colombo M., Vighi M., Predicting pesticide fate in the hive (part 2): development of a dynamic hive model, *Apidologie* 2011, 42, 4, 439-456.
- [23] Tan B.L.L., Hawker D.W., Müller J.F., Leusch F.D.L., Tremblay L.A., Chapman H.F., Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia, *Chemosphere* 2007, 69, 4, 644-654.
- [24] Li Q., Zhu T., Qiu X., Hu J., Vighi M., Evaluating the fate of p,p'-DDT in Tianjin, China using a non-steady-state multimedia fugacity model, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2006, 63, 2, 196-203.
- [25] Pollard S.J.T., Hough R.L., Kim K.-H., Bellarby J., Paton G., Semple K.T., Coulon F., Fugacity modelling to predict the distribution of organic contaminants in the soil: oil matrix of constructed biopiles, *Chemosphere* 2008, 71, 8, 1432-1439.
- [26] Shafi S., Sweetman A., Hough R.L., Smith R., Rosevear A., Pollard S.J.T., Evaluating fugacity models for trace components in landfill gas, *Environmental Pollution* 2006, 144, 3, 1013-1023.
- [27] Ao J., Chen J., Tian F., Cai X., Application of a level IV fugacity model to simulate the long-term fate of hexachlorocyclohexane isomers in the lower reach of Yellow River basin, China, *Chemosphere* 2009, 74, 3, 370-376.
- [28] Dyck R., Sadiq R., Rodriguez M. J., Simard S., Tardif R., Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: a level III fugacity model, *Water Research* 2011, 45, 16, 5084-5098.

Implementation of the Fugacity Models to Description of Chemical Fate in Environmental Systems

Modeling of contaminants fate and movement in environmental systems is one of the method for risk evaluation connected with the introduction of chemical into ecosystem. There are many models dedicated to one of the environmental compartment (air, water, soil). Fugacity models are universal solution for general description of contaminants fate in the various environmental compartments. This allows to perform simulation in the whole ecosystem. In this work the fundamentals of fugacity models level I-IV were presented. Current literature review on the practical implementation of this models were presented. In fugacity models there are practically no time and space borders which make their usage universal.

Keywords: fugacity models, environmental contaminants, fugacity, contaminants movement