**Лекція 4.Міграція хімічних забруднювачів із ґрунту або води в повітря випаровуванням**.

***Випаровування чистої речовини і чинники, що впливають на нього***

Крім процесів адсорбції або вилуговування завжди існує можливість випаровування речовини і переміщення її в атмосферу. Можливістю випаровування часто зневажають тому, що речовини, які впливають на н.с., є твердими речовинами з дуже низьким тиском парів. Незважаючи на низький тиск парів, випаровування може бути дуже важливим чинником у кругообігу речовин в н.с. при випаровуванні з великих площ, наприклад з декількох тисяч га., або з поверхні океану.

При розгляді закономірностей цього процесу зазвичай обмежуються рівноважними системами і розглядаються такі величини як рівноважний тиск парів і теплота пароутворення. У процесах випаровування важливі обидві величини, проте випаровування з певного середовища – з ґрунту або водного розчину – є кінетичною функцією. Для визначення цієї кінетичної функції потрібно залучати такі додаткові чинники, як дифузія до поверхні і від неї.

***Швидкість випаровування з поверхні рідини або твердого тіла визначається такими чинниками:***

1. Спроможністю речовини переходити з однієї фази в іншу, що характеризується рівноважним тиском її парів при даній температурі
2. Дифузією речовини з поверхні випаровування. Після того, як молекула речовини піде з поверхні, випаровування залежить від швидкості її дифузії. Швидкість дифузії залежить від коефіцієнта дифузії в повітрі та товщини прошарку нерухомого повітря, що контактує з поверхнею випаровування. Дифузія приблизно обернено пропорційна кореню квадратному з молекулярної маси, хоча це надмірне спрощення$$D\~\frac{1}{\sqrt{M}}$$

В реальних умовах на швидкість дифузії впливають товщина нерухомого прошарку повітря, а також турбулентні потоки повітря, що призводять до розсіювання речовини.

1. Розсіянням речовини, що випарувалась. Речовина відноситься від місця випаровування потоком повітря.
2. Тепловими чинниками. У нормальному природному середовищі немає необхідності дотримуватися ізотермічних умов. При оцінці швидкості випаровування речовини потрібно враховувати теплопровідність системи і теплоту пароутворення речовини.

Таким чином, швидкість випаровування може бути досить сильно обмежена нестачею енергії, необхідної для випаровування, або швидкістю підвода цієї енергії до місця випаровування.

Для опису системи, що перераховує усі вище перераховані чинники, було отримано математичний вираз, який показує, що спроможність випаровуватися і дифузія є змінними, що визначають швидкість випаровування більшою мірою. Ці параметри входять у рівняння Кнудсена

Рівняння Кнудсена

$$W=pt\sqrt{\frac{M}{2πRT}} (4.1)$$

*W –* витрата маси за рахунок випаровування; *p –* тиск парів; *t* – час;

*M –*  молекулярна маса; *R –* універсальна газова стала; *T –* температура, °К.

Для речовин із приблизно однаковою молекулярною масою швидкості їхньої дифузії рівні, а швидкість випаровування залежить від тиску парів. Крім того, на швидкість випаровування помітно впливає рух повітря над поверхнею. Таке співвідношення може застосовуватися для розрахунків, якщо відомі дані про випаровування за певних умов для однієї речовини, а також молекулярна маса і тиск парів іншої.

При ізотермічних і постійних атмосферних умовах речовини випаровуються з постійною швидкістю, що визначають за Модифікованим рівнянням Кнудсена

Модифіковане рівняння Кнудсена

$$Q=βp\sqrt{\frac{M}{2πRT} } (4.2)$$

*Q* – швидкість випаровування; β – множник, що враховує те, що речовина випаровується в повітря, а не у вакуум. Значення $β=\left(1,98\mp 0,20\right)∙10^{-5}$ для групи з 18 речовин з молекулярними масами до *М*≤190 при зниженні температури до 3°С

Цей вираз можна застосовувати для визначення швидкості випаровування речовини в навколишньому середовищі за умови, що відомий її тиск парів при даній температурі.

**Особливості випаровування з ґрунту**

Чинники, що впливають на швидкість випаровування з ґрунту, можна встановити шляхом вимірювання густини парів речовини у рівноважних системах або шляхом вивчення кінетики випаровування по втраті маси зразків ґрунту. Проте процес випаровування досить ускладнений внаслідок взаємодії речовини з ґрунтом.

Випаровування з ґрунту можна розглядати як процес десорбції, а коефіцієнт розподілу *Kd* можна записати як:

$$K\_{d}=\frac{d∙m}{x} (4.3)$$

*Kd  -* коефіцієнт розподілу; *d* – густина парів у повітрі; *m* – маса грунту, *х* – кількість речовини в ґрунті.

Вимірювання швидкості випаровування речовини з ґрунту в природних умовах є проблемою як у відношенні техніки експерименту, так і інтерпретації результатів. Важко одержати вичерпну інформацію, що відображала б розподіл речовини в природному середовищі, вплив атмосферних умов і часу. Ситуація ще більш ускладняється тим, що швидкості випаровування помітно залежать від того, чи вноситься речовина в ґрунт, чи розподіляється по поверхні ґрунту.

**Випаровування з води**

У випадку випаровування з води варто розглянути такі випадки:

1. Якщо ми маємо справу з речовинами, що цілком змішуються з водою, то швидкість їх випаровування з води можна описати рівнянням, що застосовується для оцінки випаровування чистих речовин. У цьому випадку для різноманітних сполук придатні відповідні їм парціальні тиски, що визначаються за законом Рауля.

 А В С

Закон Рауля

$$p\_{A}^{\*}=P\_{A}∙x\_{A}$$

*pA \*-* парціальний тиск компонента *А* в паровій фазі над рідиною в умовах рівноваги;

*РА* — тиск насиченої пари чистого компонента *А* при даній температурі;

*xА* — мольна доля компонента *А* в рідкій фазі

крім того вважають, що між компонентами суміші можлива лише слабка взаємодія і повне випаровування дорівнює сумі тисків парів окремих компонентів за законом Дальтона:

$$П=p\_{A}+p\_{B}+p\_{C}+…$$

1. Швидкість випаровування слаборозчинних речовин можливо оцінити за допомогою двошарової моделі випаровування. Основною перешкодою випаровуванню є дифузія скрізь два шара — газоподібний і рідкий і розподіл речовини на границі розподілу рідина/газ.

ГАЗ

*CG*

 *CG’*

*kG*

 h *’* *CL’*

*kL*

РІДИНА

*CL*

 h

**Рис. 4.1. Двошарова модель випаровування слаборозчинної речовини з води**

Швидкість руху молекул розчиненої речовини скрізь ці шари описується законом Фіка, який включає коефіцієнт дифузії і градієнт концентрації в шарі. Наприклад, потік речовини скрізь рідкий шар дорівнює:

 , (4.4)

де градієнт концентрації визначається концентрацією речовини  в об'ємі фази (вважають, що фаза добре перемішується) і концентрацією у поверхні 

Аналогічне співвідношення описує потік речовини крізь газоподібний шар.

$F=k\_{G}∙\left(C\_{G}^{'}-C\_{G}^{}\right) $(4.5)

Коефіцієнт дифузії можна замінити константами обміну  і :

  (4.6)

які мають розмірність швидкості і передають потік на одиницю градієнта концентрації.

Розподілення концентрацій на границі розподілу характеризується константою закону Генрі

  (4.7)

Розмірність цієї константи залежить від вибраних одиниць концентрації або тиску компоненту в газовій фазі і концентрації в рідкій фазі. Якщо обидві величини виражені в однакових одиницях, то константа стає безрозмірною, тобто коефіцієнтом розподілу.

Аналіз цієї моделі дає такий вираз для потоку речовини *F* крізь границю розподілу

  (4.8)

Константу  можна розглядати як загальну константу обміну в рідині, яка є функцією констант обміну в кожній з фаз і константи закону Генрі :

  , (4.9)

або

  (4.10)

Рішення моделі для одиничного перетину дає рівняння:

$$C\_{t}=C\_{0}\left(e^{-\frac{K\_{L}∙t}{h}}\right) (4.11)$$

де *С*0 – концентрація в момент часу *t*=0.

Оскільки випаровування – це процес першого порядку, можна визначити час, за який концентрація речовини в рідині знижується вдвічі:

$$t\_{{1}/{2}}=\frac{0.693h}{K\_{L}} \left(4.12\right)$$

Описана модель є спрощенням реального процесу випаровування, проте вона дає можливість проаналізувати роль деяких чинників у процесі випаровування.

**Особливості міграції речовин у біологічних системах**

У тварин мембрана складається з *ліпіду* (близько 40%, причому головним чином фосфоліпіду і холестерину) та *білка* (близько 60%)

**Механізми переносу речовини в клітині**

1. *Пасивна дифузія.* За цим механізмом речовини проникають через клітинну мембрану, регулюючи потоки речовини усередину клітини, переміщуючись через її ліпідну фазу відповідно до градієнта концентрації. Більшість речовин проникає в клітину за цим механізмом.
2. *Фільтрація.* Мембрани мають пори, що пропускають воду, і деякі водорозчинні речовини спроможні дифундувати за цими порами відповідно до градієнта концентрації. Експериментальні спостереження показали, що за цим типом переносу через мембрану переміщуються гідрофільні речовини – вода, сечовина і низькомолекулярні іони. Великі молекули, наприклад молекули цукрів, не можуть переміщуватися через мембрану за цим механізмом.
3. *Полегшена дифузія.* Деякі речовини проникають через мембрану асоціюючись з носієм. З цим процесом пов’язані деякі особливості, внаслідок яких субстрат може накопичуватись в системі до її насичення. За цим механізмом через мембрану проникають деякі необхідні організму метаболіти, наприклад амінокислоти.
4. *Активний переніс.* Цей процес також протікає за механізмом при участі носія. Проте процес активного переносу незвичний у тому відношенні, що всередині клітини процес накопичення деяких речовин або іонів відбувається у напрямку, оберненому до градієнта концентрації. Оскільки при цьому клітина витрачає енергію, переніс пов’язаний з витратою АТФ – аденазинтрифосфорної кислоти – джерела енергії в клітині. Механізм активного переносу дуже специфічний і призводить до надлишкового накопичення речовини.
5. *Піноцитоз.* Піноцитоз є, за суттю, механічним процесом, у якому вгинання мембрани призводить до захоплення позаклітинних часток молекул і в результаті – до переміщення усього комплекса всередину клітини. Наступний лізис (розпад) мембрани вивільняє вміст захоплених часток.

**Пасивна дифузія**

Більшість організмів має дуже велику поверхню контакту з зовнішнім середовищем. У більшості тварин поверхня легень і кишечника дуже велика; у риб доступна для води поверхня зябер також дуже велика. Іншою поверхнею контакта організму з зовнішнім середовищем є шкіра, а у рослин – поверхня листів і коренів. У структурі різних мембран на цих межах контакту є помітні розходження, проте таке трактування пасивної дифузії взагалі може бути застосоване до більшості мембран біологічного походження.

Розглянемо кількісні аспекти пасивної дифузії. Дифузія речовини, що виникає при наявності градієнта концентрації, обумовлена тепловою енергією. Це односторонній спонтанний необоротний процес, що зрештою призводить до вирівнювання концентрації у системі. Таке загальне визначення може бути застосоване до будь-якої речовини, яка знаходиться у гомогенному середовищі. Дифузія вирівнює активності розчиненої речовини у фазах, що розділені деяким бар’єром. В біології цей процес називають проникненням. Він є також кінетичним процесом інтенсивність якого визначається швидкістю проникнення розчиненої речовини через бар’єр.

Нехай концентрація з однієї сторони мембрани залишається постійною С=С0, а з іншої сторони мембрани речовина, що проникає через неї, цілком і безупинно видаляється таким чином, що концентрація речовини С=0 (рис.4.2.)

 Мембрана

С=0

Простір, що одержує

С10

Простір, що віддає

С=С00

Потік речовини

*h –товщина мембрани*

Рис. 4.2. Схема пасивної дифузії через мембрану

Проникнення речовини через мембрану описується законом Фіка, у якому потік речовини $\left[\frac{маса речовини}{одиниця площі∙одиниця часу}\right]$ визначається градієнтом його концентрації у поперечному перетині мембрани товщиною *h* і коефіцієнтом дифузії *D*. Для стаціонарного потоку (незмінна концентрація)

1 -й закон Фіка

$$J=D∙\frac{C\_{0}}{h} (4.13)$$

*J* – потік речовини через мембрану $\left[\frac{маса}{одиниця площі∙одиниця часу}\right]$

*D* – коефіцієнт дифузії; *С*0 – концентрація речовини на поверхні мембрани; *h* – товщина мембрани.

Для конкретних співвідношень концентрацій речовини по обидві сторони мембрани можна одержати точні рішення цих рівнянь.

Відзначимо, що концентрація *С*0 дорівнює концентрації речовини на поверхні мембрани. Її можна виміряти лише у вкрай рідкісних випадках, проте вона пов’язана з концентрацією *C*01 в об’ємі розчину через коефіцієнт розподілу *К*:

$$C\_{0}=K∙C\_{0}^{1} (4.14)$$

*K* –коефіцієнт розподілу; *C*01 - концентрація в об’ємі розчину.

Для багатьох мембранних процесів важко здійснити такі експерименти, у яких можна було б роздільно виявити вплив коефіцієнту розподілу К і коефіцієнту дифузії *D* на розмір дифузійного потоку. Тому визначають коефіцієнт проникнення *Р*:

$$P=K∙\frac{D}{h} \left(4.15\right) $$

*P* –коефіцієнт проникнення; *D* – коефіцієнт дифузії; *h* – товщина мембрани.

Коефіцієнт проникнення часто виражають у одиницях товщини мембрани, що дає розмірність швидкості проникнення у см/с.

Якщо концентрація в об’ємі розчину *C*01 не залишається постійною, а знижується в міру дифузії речовини крізь мембрану в простір, що одержує, то концентрацію в просторі, що віддає *C*1 можна визначити за формулою:

$$C^{1}=C\_{0}^{1}∙e^{- \frac{DK}{hV}t} (4.16)$$

*D* – коефіцієнт дифузії; *K* –коефіцієнт розподілу; *h* – товщина мембрани; *V* – об’єм простору, що віддає; *t* – час.

Коефіцієнт дифузії *D* можна представити у вигляді функції параметрів, що визначають рухливість розчиненої речовини: в’язкості або електростатичних сил, що діють на іон у зовнішньому електричному полі і т. ін.

Очевидно, що необхідно враховувати і властивості молекули, що дифундує. Коефіцієнт дифузії обернено пропорційний радіусу молекули; у деяких випадках радіус можна представити у вигляді функції молекулярної маси. Оскільки приймають, що в’язкість із внутрішньої сторони біологічної мембрани відносна постійна, коефіцієнт дифузії можна знайти за формулою

$D∙\sqrt{M}=const $(4.17)

Проникність мембрани визначається коефіцієнтом проникності, а також параметром, що називають коефіцієнтом відбиття, який є відносною величиною і пов’язаний з осмотичним проникненням через мембрану. При кінетичному проникненні вказують константи швидкості для даного градієнту концентрації речовини. На процес пасивної дифузії впливає адсорбція поверхнею клітинної мембрани, на яку, в свою чергу впливають хімічні чинники, що визначаються такими параметрами:

1. *Коефіцієнт розподілу*. Цей зв’язок визначається через коефіцієнт проникнення оскільки він прямо пропорційний коефіцієнту дифузії, а той у свою чергу залежить від молекулярної маси. Експерименти доводять, що чим гідрофобніша речовина, тим вища її спроможність проникати через мембрану.
2. *Показник кислотності рК речовини і водневий показник середовища рН*. Експериментально доведено, що рН середовища у більшості організмів є сталим і, отже, поглинання залежить від рК речовини. Проте все ж виявлено вплив різниці рН середовища на розподіл речовини в системі.

Слід зазначити, що для більшості речовин, що важливі з погляду охорони навколишнього середовища, пасивна дифузія є основним механізмом поглинання в організмі.