

# **Valutazione del rischio chimico**

CdL Magistrale Interateneo in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio  
Università di Udine e Università di Trieste

CdL Magistrale in Chimica  
Università di Trieste

Docente  
Pierluigi Barbieri

**SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12**

# *Valutazione del rischio chimico*

Processo chimico



(Emissioni)



(Dispersione  
Trasferimenti di fase  
trasformazioni ambientali)



**Esposizione / PEC**



**Valutazione  
del rischio**



Valutazione degli **effetti** dell'esposizione  
a sostanze singole e a miscele /  
NOAEC /tossicologia

## La fugacità

La fugacità è un vecchio concetto della chimica e può essere definita come la tendenza di una sostanza a sfuggire da una fase (ad esempio dall'acqua). Si misura in unità di pressione e, sostanzialmente, rappresenta la pressione parziale prodotta dalla sostanza in ciascuna fase di un sistema multicompartimentale. In condizioni di equilibrio, la fugacità è uguale in tutti i comparti del sistema, ma le concentrazioni sono diverse, determinate dalle diverse affinità della sostanza per i vari comparti.

Ai bassi livelli in cui i contaminanti ambientali si trovano nell'ambiente, la fugacità è legata linearmente alla concentrazione da una costante di proporzionalità, la capacità di fugacità  $Z$ .

Per ogni comparto ambientale vale la:

$$C = fZ$$

dove:

$C$  = concentrazione (moli/m<sup>3</sup>)

$f$  = fugacità (Pa)

$Z$  = capacità di fugacità (moli/(m<sup>3</sup>·Pa)).

**COSA SUCCEDE ALLE SOSTANZE EMESSE  
NELL'AMBIENTE?**

**Detto in modo più specifico**

***QUALI SONO I PARAMETRI RILEVANTI  
NEL DETERMINARE  
IL TRASFERIMENTO DI FASE  
IN CASI AMBIENTALI SIGNIFICATIVI?***

# Trasporto tra comparti

Diffusione e avvezione

<http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/am/10029/10245/1/672720001.pdf>

Le più importanti interfasi e processi di trasporto sono

- Dilavamento (*leaching*) dai suoli e tombamento nei sedimenti
- Deposizioni atmosferiche secche e umide
- Volatilizzazione e assorbimento di gas
- Ruscellamento (*runoff*) nei suoli
- Scambio sedimento-acqua

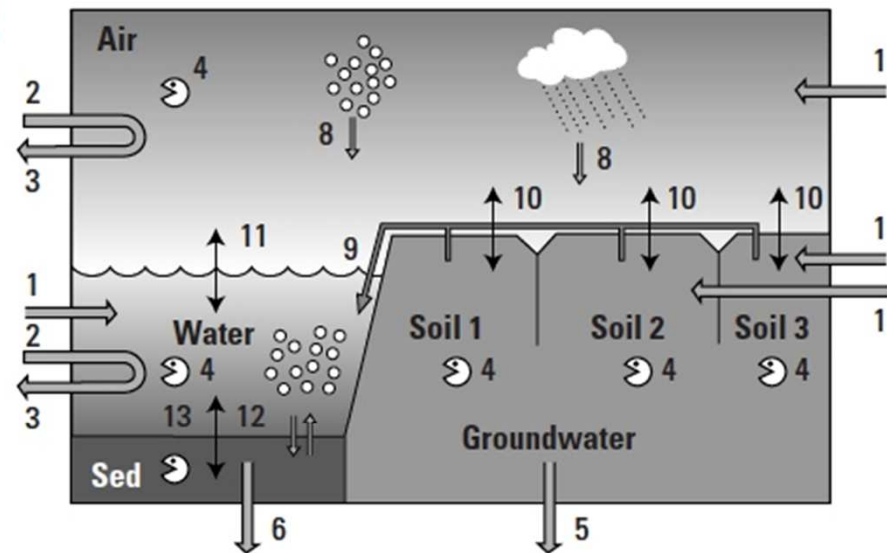


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption and desorption. From [61]

# 1. Trasporto per lisciviazione (leaching) da suoli e seppellimento in sedimenti

Gestione di suoli e sedimenti mirata a salubrità degli ecosistemi si focalizza su *strati superiori* di questi comparti

Trasporto di *chemicals* dagli strati superiori verso il basso è visto come **processo di rimozione** advettivo e dispersivo dalla sorgente (come in aria o acqua)

Trasporto di *chemicals* da suolo superficiale a acque sotterranee, avviene per lisciviazione con acque di percolazione

Nei modelli multicomparto la lisciviazione è semplificata assumendo l'equilibrio della specie chimica tra fase solida e acque interstiziali (*pore water*) sempre e ovunque: si tratta come un processo di rimozione di primo ordine:

$$LEACH = \frac{RAIN \cdot FR_{inf}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} \cdot AREA_{soil} \cdot C_{soil}$$

<i>LEACH</i>	=	removal of the chemical from the upper soil layer (mol/s)
<i>RAIN</i>	=	rate of wet precipitation (m/s)
$FR_{inf}$	=	fraction of rain water that infiltrates into the soil
$AREA_{soil}$	=	soil area (m <sup>2</sup> )
$FR_w$	=	volume fraction of the water phase of soil
$FR_s$	=	volume fraction of the solid phase
$K_p$	=	soil-water partition coefficient (L/kg)
$RHO_s$	=	density of the solid phase of soil (kg/L)
$C_{soil}$	=	concentration in soil (mol/m <sup>3</sup> ). 6

## (continua...) Lisciviazione (*leaching*) da suoli

La lisciviazione è importante per composti con  $K_p$  piccolo

$$LEACH = \frac{RAIN \cdot FR_{inf}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} \cdot AREA_{soil} \cdot C_{soil}$$

$Leach = dC/dt \rightarrow t_{1/2}$  tempo di emivita

RAoC:AI II ed: CAPITOLO 3.2.5

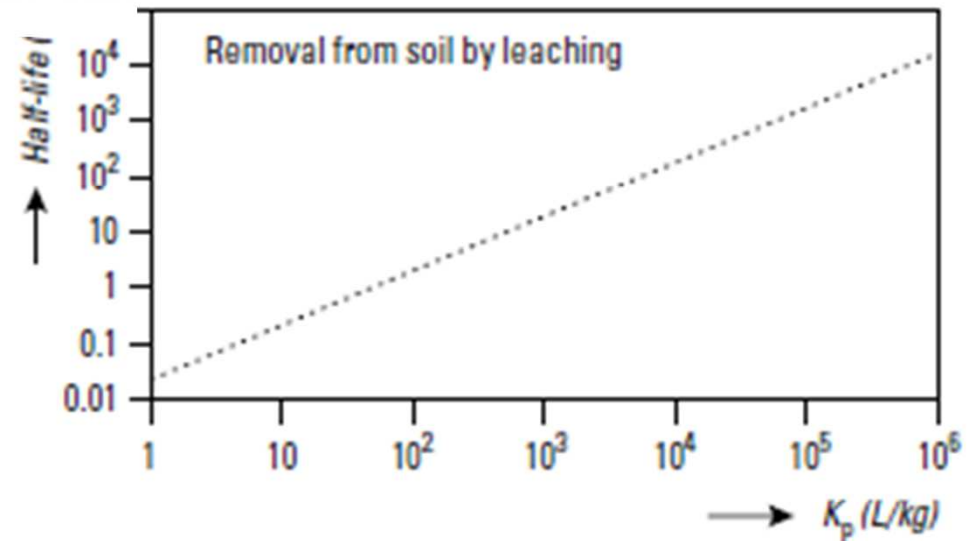


Figure 3.9. Half-lives for the removal of substances by leaching from a top layer of soil at different values of the soil-water partition coefficient  $K_p$ . Mixing depth=5 cm;  $FR_w=FR_s=0.4$ ; RAIN=760 mm/y;  $FR_{inf}=0.4$ .

## (continua) «Seppellimento» dei sedimenti

- Fenomeni di trasporto avvengono anche nei **sedimenti**, in cui acque superficiali penetrano nel sedimento, portando la specie chimica dallo strato superficiale a strati inferiori e viceversa, con descrizione analoga a quella proposta per i suoli.
- In **aree in cui c'è sedimentazione continua**, si verifica un altro fenomeno, quello del «**seppellimento**» dei sedimenti. Il sedimento è continuamente sepolto sotto materiale appena depositato. Possiamo considerare che la contaminazione del sedimento superficiale sia trasportata verso strati più profondi. Il trasporto è descritto da processo di rimozione del primo ordine.

$$BURIAL = NETSED \cdot AREA_{sed} \cdot C_{sed}$$

*BURIAL* = apparent burial mass flow from the sediment compartment (mol/s)

*NETSED* = net sedimentation rate (m/s)

*AREA<sub>sed</sub>* = area of the sediment-water interface (m<sup>2</sup>)

*C<sub>sed</sub>* = bulk concentration in sediment (mol/m<sup>3</sup>).



## 2. Trasporto di inquinanti per deposizioni atmosferiche secche ed umide

- Specie chimiche possono essere trasportate dall'atmosfera a suoli o acque con meccanismi mediati da precipitazioni e di deposizione secca

### Deposizioni umide

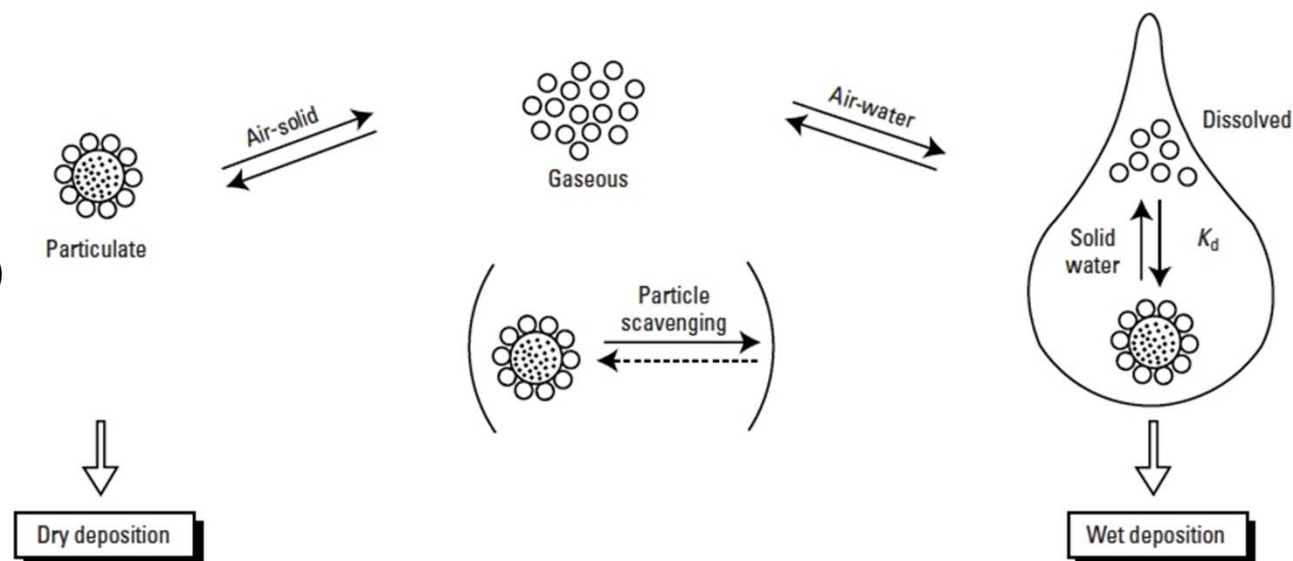
*Rain out* (entro nubi)

*Wash out* (sotto le nubi)

### Deposizioni secche

Deposizione di aerosol

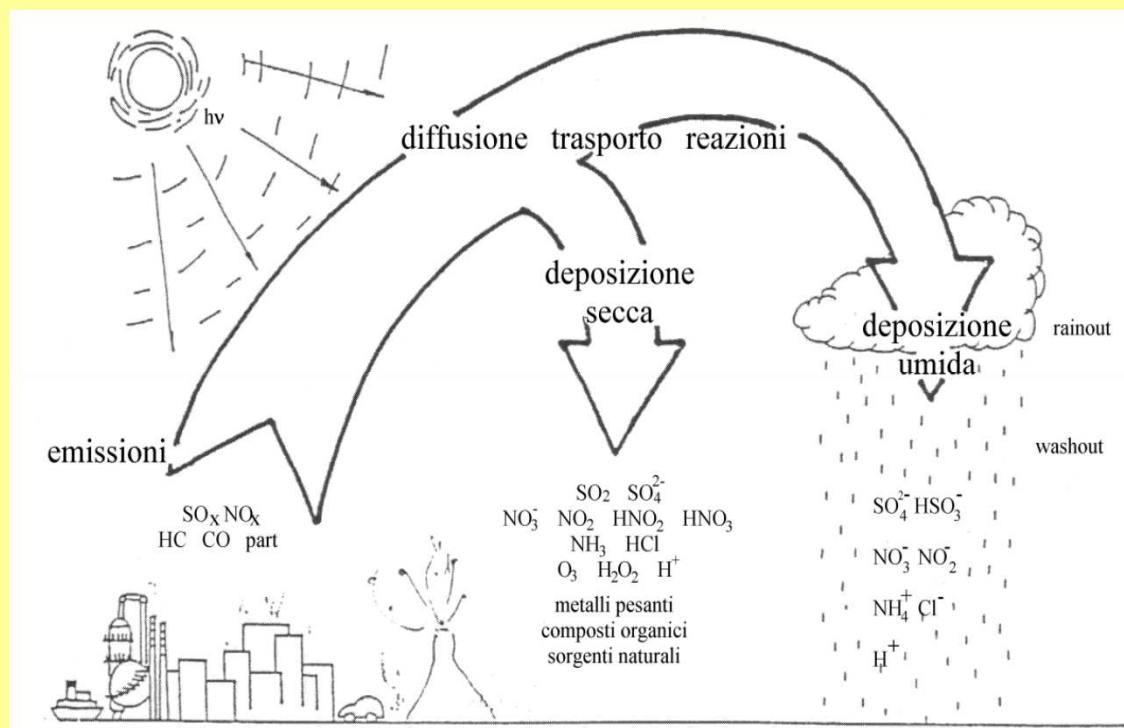
Assorbimento di gas



# Rimozione naturale delle particelle

**Sedimentazione:** particelle abbastanza grandi, con dimensioni superiori a  $1\ \mu\text{m}$ .

**Moti convettivi** (moti regolari) e **i moti turbolenti** (moti irregolari) delle masse d'aria provvedono a depositare le particelle sulla superficie, soprattutto quelle con dimensioni inferiori a  $0.1\ \mu\text{m}$ .



Le particelle con dimensioni comprese tra  $0.1$  e  $1\ \mu\text{m}$  sono quelle con maggior tempo di permanenza in atmosfera (15 giorni) perché non interessate da nessuno dei due processi di deposizione precedenti. Tali particelle (soprattutto quelle solubili) danno luogo alla condensazione del vapor acqueo e sono le principali responsabili della formazione delle nubi. La loro rimozione dall'atmosfera avviene attraverso le piogge o, più in generale, attraverso le deposizioni umide (neve, nebbia, grandine ecc.).

## Deposizioni «bulk»



Fig.2

Fig.3



## Wet and Dry Deposition Sampler



- MICROINQUINANTI ORGANICI ➔ VETROPYREX SILANIZZABILE (Fig.3)
- MICROINQUINANTI INORGANICI ➔ POLIETILENE PEHD (Fig.2)

***Rain out, wash out e deposizioni di aerosol*** sono **processi advettivi monodirezionali** (da atm -> suolo e/o acqua), anche se la fugacità della specie chimica in aria è minore che nell'acqua o nel suolo.

***L'assorbimento di gas è un meccanismo diffusivo per cui bisogna considerare un assorbimento netto della specie chimica, se la fugacità in aria è maggiore di quella di suolo/acqua; se accade l'opposto ( $f_w$  o  $f_s > f_a$ ) si ha volatilizzazione della specie chimica.***

In caso di sversamento del contaminante in acqua possiamo avere simultaneamente volatilizzazione e assorbimento e conta la differenza netta.

## (continua) Deposizioni secche

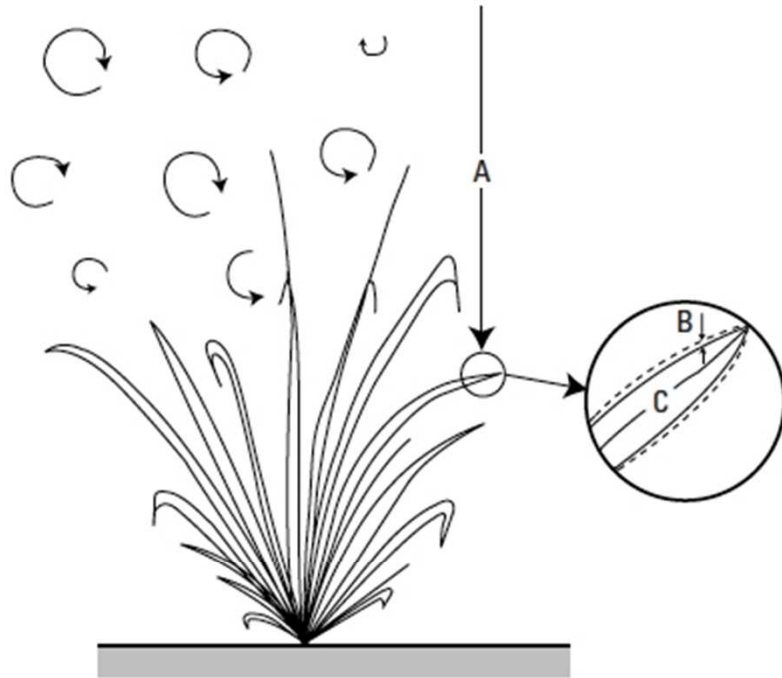


Figure 3.11. Three-step mechanism of dry deposition. A. Transport from the mixed layer to the laminar sublayer in the immediate vicinity of the surface. This transport is controlled by turbulent diffusion in the mixed layer. B. Transport through the laminar sublayer is typically in the order of 0.1-1 mm. For gases this process is controlled by molecular diffusion, for aerosols by Brownian diffusion. C. Absorption to the surface. The chemical nature and biological reactivity of both the receiving surface and depositing material determines how much material is actually removed at the surface. From Fowler [12].

Questo processo di trasporto può essere visto come passaggio di corrente elettrica attraverso una serie di resistenze: passaggio aria-interfase; diffusione attraverso l'interfase; trasporto dall'interfase alla superficie solida.

La **velocità di deposizione  $v_d$**  dipende (1) **dalla turbolenza atmosferica**, (2) **dalla composizione chimica** e (3a) **dalla struttura fisica sia della superficie recettrice, che (3b) del materiale che si deposita.**

Per gas solubili o reattivi chimicamente (es.  $\text{HNO}_3$ ) la resistenza è bassa, specialmente se la superficie è umida. Per sostanze idrofobiche la resistenza di foglie di alberi e piante è bassa, perché la cuticola è un serbatoio accessibile (cere etc.)  $\rightarrow v_d$  alte.



## Original article

## PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: A field experiment

Guido Fellet<sup>a,\*</sup>, Filip Poščić<sup>a</sup>, Sabina Licen<sup>b</sup>, Luca Marchiol<sup>a</sup>, Rita Musetti<sup>a</sup>, Arianna Tolloi<sup>b</sup>, Pierluigi Barbieri<sup>b</sup>, Giuseppe Zerbi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Agriculture, Food, Animals and Environmental Sciences, University of Udine, via delle Scienze 208, I-33100 Udine, Italy

<sup>b</sup> Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Trieste, via Licio Giorgieri 1, I-34127 Trieste, Italy



## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 19 January 2016

Received in revised form

13 May 2016

Accepted 16 May 2016

Available online 2 June 2016

## Keywords:

Air pollution  
Evergreen shrubs  
Particulate matter  
Stomatal density  
Tolerance index  
Urban traffic

## ABSTRACT

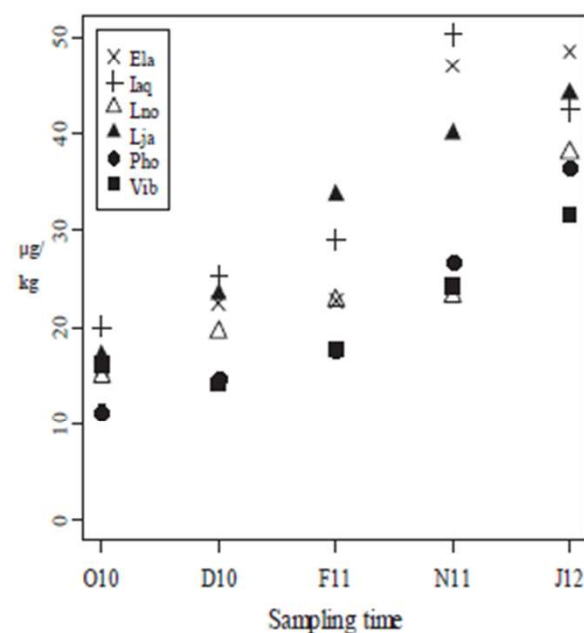
Air pollution refers to the occurrence of toxic substances in the atmosphere which results in detrimental effects to human beings and living environments. Among the most common atmospheric pollutants, Polycyclic Aromatic Compounds (PAHs) are the most common substances originated by vehicles. The aim of the study was to investigate the accumulation of 16 PAHs in leaves of six evergreen shrubs frequently used in Italy for urban landscaping (*Elaeagnus x ebbingei*, *Ilex aquifolium*, *Laurus nobilis*, *Ligustrum japonicum*, *Photinia x fraserii* and *Viburnum lucidum*). The study was conducted in two sites: a public park and a high traffic square. Six samplings were performed in a period of 26 months during Winter. The plants tolerance was investigated considering leaf-extract pH, total chlorophyll, leaf ascorbic acid content and relative leaf water content. A morphological leaf characterization was also carried out considering stomatal density and cuticle width. Phenanthrene, fluoranthene, fluorene and pyrene were the major compounds yielded in the plant leaves accounting for about 83% of ΣPAHs, the contributions being 53%, 11.3%, 10.5% and 8.5%, respectively. Such compounds are related to vehicular emissions. The analysis of the PAHs accumulation and the evaluation of the plants tolerance also revealed that the efficiency in trapping 5- and 6-rings potentially carcinogenic PAHs such as benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene in plant leaves is highest for *Elaeagnus x ebbingei*, *L. japonicum* and *L. nobilis* while *Elaeagnus x ebbingei* and *Photinia x fraserii* resulted to be those most tolerant to air pollution. The role of plants in mitigating traffic pollution is confirmed.

Table 4

Morphological and biochemical parameters ± s.e. for the species collected in a public park (CAIR) and a high traffic square (POSO).

Species	Cuticle width (μm)	Stomatal density (n mm <sup>-2</sup> )	Relative water content (%)		pH		Chl (mg g <sup>-1</sup> DW)	
			CAIR	POSO	CAIR	POSO	CAIR	POSO
<i>Elaeagnus x ebbingei</i>	0.29 ± 0.02	885 ± 24.5	87.8 ± 1.88	87 ± 0.97	6.28 ± 0.04	6.09 ± 0.05	0.495 ± 0.05	0.492 ± 0.07
<i>Ilex aquifolium</i>	0.83 ± 0.06	166 ± 8.72	95.6 ± 0.41	91.9 ± 0.39	5.88 ± 0.04	5.81 ± 0.01	0.4 ± 0.01	0.263 ± 0.01
<i>Ligustrum japonicum</i>	1.17 ± 0.04	303 ± 27.2	89.5 ± 0.93	89.2 ± 0.84	5.75 ± 0.06	5.73 ± 0.06	0.215 ± 0.04	0.343 ± 0.07
<i>Laurus nobilis</i>	2.22 ± 0.23	279 ± 16.6	93.4 ± 0.19	89.9 ± 3.31	6.37 ± 0.04	6.11 ± 0.04	0.389 ± 0.04	0.54 ± 0.14
<i>Photinia x fraserii</i>	1.45 ± 0.06	365 ± 27	92.5 ± 1.07	89.1 ± 2.12	5.26 ± 0.07	4.08 ± 0.1	0.194 ± 0.03	0.476 ± 0.08
<i>Viburnum lucidum</i>	2.69 ± 0.03	112 ± 3.92	85.8 ± 1.72	89.7 ± 1.36	4.78 ± 0.06	4.62 ± 0.04	0.343 ± 0.06	0.315 ± 0.04

5-6 rings PAH concentration vs. Time in POSO



- Nelle **deposizioni secche** gli inquinanti possono essere rimossi (**scavenging**) dall'aria trasferendosi a vegetali o suoli oppure possono essere adsorbiti su particolato, la cui rimozione dipende da parametri fisici delle particelle (la dimensione è il più importante).
    - **Particelle** piccole tendono a comportarsi come gas;
    - quelle **di dimensioni maggiori (>2µm)** sono rimosse dall'atmosfera efficientemente **per deposizione per gravità**.
    - per **particelle con diametri di 0,1-10 µm** è importante **l'impatto inerziale** (*dipende dalla velocità dell'aria e dall'intensità della turbolenza*).
- Poiché il *tempo di vita in atmosfera dipende dalle dimensioni delle particelle* è importante caratterizzare le dimensioni di esse alle sorgenti.
- Il tasso di deposizione di una specie chimica verso acqua o suolo è descritto da

$$DRYDEP_{\text{aerosol}} = vd_{\text{aerosol}} \cdot AREA_{\text{water or soil}} \cdot C_{\text{air}} \cdot FR_{\text{aerosol}}$$

$DRYDEP_{\text{aerosol}}$  = rate of removal of the chemical from the atmosphere by dry deposition of aerosol particles (mol/s)

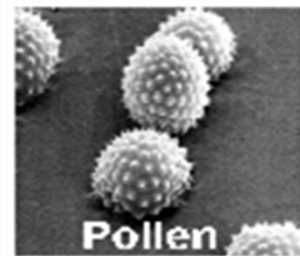
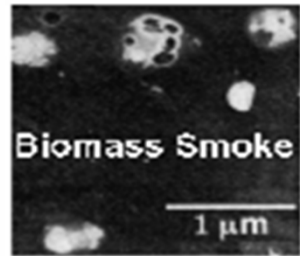
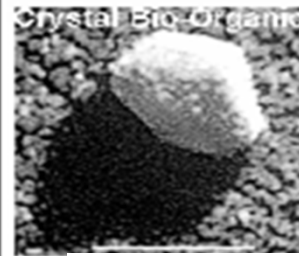
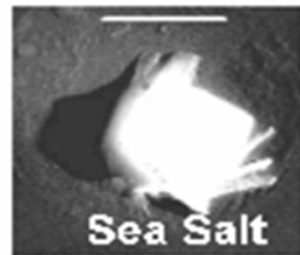
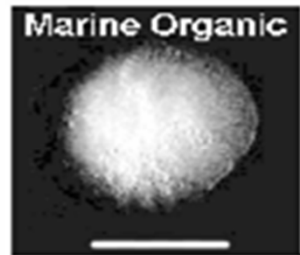
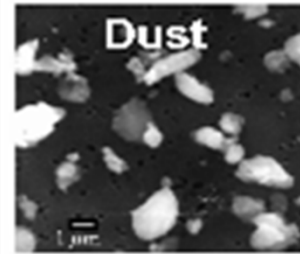
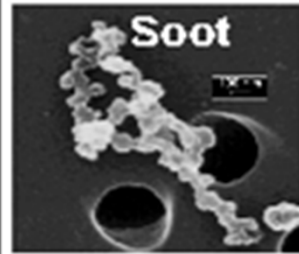
$vd_{\text{aerosol}}$  = deposition velocity of aerosol particles (m/s)

$AREA_{\text{water or soil}}$  = area of the air-water or air-soil interface (m<sup>2</sup>)

$C_{\text{air}}$  = bulk concentration in air (mol/m<sup>3</sup>)

$FR_{\text{aerosol}}$  = fraction of the chemical associated with aerosol (Equation 3.9). 15

G  
A  
S



Distribuzione  
Dimensionale  
Modale

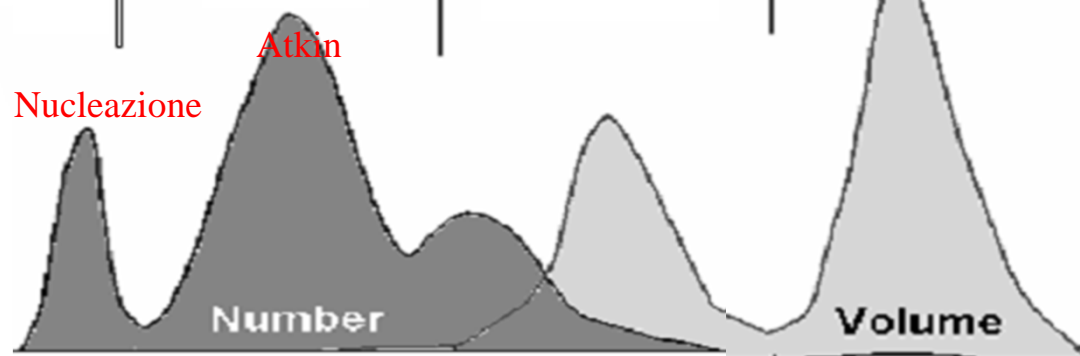
Ultrafini

Accumulazione

Grossolane

Nucleazione

Atkin



1

10

100

1000

10000

Diametro delle particelle nm



## (continua) Deposizioni umide

Processi di *scavenging*

- **Wash out** o pulizia *below cloud* (gas e particelle assorbiti da precipitazioni di gocce di pioggia)
- **Rain out** o pulizia *in cloud* (gas e particelle sono inglobati nelle goccioline delle nubi e vengono rimossi con le successive precipitazioni)

L'efficacia del processo di rimozione umida varia significativamente; dipende da

- fattori meteorologici come durata, intensità e tipo di precipitazione (pioggia, neve etc.), dimensioni e numerosità delle goccioline;
- dalla *solubilità* della specie chimica nella pioggia o neve

Va bene per specie con costante di Henry bassa (gas solubili) e per particelle con diametro > 1 $\mu$ m. Importante per rimozione di aerosol.

Per gas poco solubili con costante di Henry alta, la gocciolina assorbirà quantità piccole di contaminante.

*Wash out è importante se conc below cloud > conc in cloud*

## (continua) Deposizioni umide 2

Il tasso/velocità di rimozione è descritto da un processo di primo ordine in cui compare il «*coefficiente di scavenging*» *lambda* con componenti per gas e per aerosol

$$WETDEP = \Lambda \cdot AREA \cdot z_{air} \cdot C_{air} = (\Lambda_{gas} + \Lambda_{aerosol}) \cdot AREA \cdot z_{air} \cdot C_{air}$$

<i>WET-DEP</i>	= rate of removal of the chemical from the atmosphere by wet deposition (mol/s)
$\Lambda$	= overall scavenging coefficient (1/s)
$\Lambda_{gas}$	= gas scavenging coefficient (1/s)
$\Lambda_{aerosol}$	= aerosol scavenging coefficient (1/s)
<i>AREA</i>	= total (water and soil) interfacial area (m <sup>2</sup> )
$z_{air}$	= height of the mixed air layer (m)
$C_{air}$	= concentration in air (mol/m <sup>3</sup> ).

In molti casi basta considerare la fase pioggia in equilibrio con la fase gas ed allora

$$\Lambda_{gas} = \frac{RAIN}{z_{air}} \cdot \frac{FR_{gas}}{K_{air-water}} = \frac{RAIN}{z_{air}} \cdot \frac{1 - FR_{aerosol}}{K_{air-water}}$$

$\Lambda_{gas}$	= gas phase scavenging coefficient (1/s)
<i>RAIN</i>	= rain intensity (m/s)
$z_{air}$	= height of the mixed air layer (m)
$FR_{gas}$	= fraction of the chemical in the gas phase
$K_{air-water}$	= dimensionless air-water distribution constant (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
$FR_{aerosol}$	= fraction of the chemical in the aerosol phase.

Intensità pioggia      fino a 1 mm/h, si parla di "**pioviggine**";  
 da 1 a 2 mm/h "**pioggia debole**";  
 da 2 a 5 mm/h "**pioggia moderata**";  
 da 6 a 10 mm/h "**pioggia forte**";  
 da 11 a 30 mm/h "**rovescio**";  
 oltre 31 "**nubifragio**»

Per la stima di  $\Lambda_{\text{aerosol}}$ , MacKay ha suggerito che ciascuna goccia spazza un volume di circa 200000 volte maggiore il suo volume

$$\Lambda_{\text{aerosol}} = \frac{RAIN}{z_{\text{air}}} \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot FR_{\text{aerosol}}$$

$RAIN$  = rain intensity (m/s)

$z_{\text{air}}$  = height of the mixed air layer (m)

$FR_{\text{aerosol}}$  = fraction of the chemical in the aerosol phase.

*Sostanze diverse hanno diversa tendenza ad associarsi al particolato e a diverse classi dimensionali dello stesso, quindi le eqz. che descrivono DRYDEP e WETDEP dipendono molto dalla specie chimica.*