

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/m³)

f = fugacità (Pa)

Z = capacità di fugacità (moli/(m³·Pa)).

La capacità di fugacità può essere indicativamente definita come la capacità, esercitata da un'unità di volume di un certo comparto ambientale, di trattenere (per assorbimento, bioaccumulo, ecc.) una sostanza chimica. La relazione sopra indicata è comprensibile considerando la fugacità analoga alla temperatura, la capacità Z analoga alla capacità termica di un corpo e la concentrazione analoga alla quantità di calore. Se mettiamo in contatto due corpi a diverse temperature, il calore fluisce da un corpo ad un altro fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio, nel quale le temperature sono uguali ma la quantità di calore in ciascun corpo dipende dalle rispettive capacità termiche.

Analogamente, in un sistema formato da due fasi (1 e 2) all'equilibrio si avrà:

$$f_1 = f_2$$

$$C_1/Z_1 = C_2/Z_2$$

$$C_1/C_2 = Z_1/Z_2 = K_{12}$$

dove K_{12} è il coefficiente di ripartizione tra le due fasi.

Le proprietà fisico-chimiche di una sostanza alla temperatura di interesse (peso molecolare, costante di Henry, solubilità in acqua, tensione di vapore, coefficiente di ripartizione tra ottanolo e acqua, temperatura di fusione), consentono il calcolo delle capacità di fugacità per ciascun comparto ambientale.

CAPACITA' DI FUGACITA' (Z, moli / m³ Pa):

rappresenta la potenzialità dell'unità di volume del comparto ambientale di trattenere il composto chimico, o in altri termini, la massima concentrazione potenzialmente trattenuta dall'unità di volume del comparto alla pressione unitaria.

$$C = Z f$$

- * **Comparto aria:** $Z = 1/RT$ $R = 8.31 \text{ Pa m}^3/\text{mol } ^\circ\text{K}$
- * **Comparto acqua:** $Z = 1/H$ $H = \text{cost. di Henry (Pa m}^3/\text{mol)}$
- * **Fasi adsorbenti:** $Z = (k_p d) / H$
 - $k_p = \text{coefficiente di ripartizione tra fase solida e acqua,}$
 - $k_p = C_s/C_w \text{ (cm}^3/\text{g o l/kg)}$
- * **Biota:** $Z = (k_b d) / H$ $d = \text{densità}$
 - $k_b = \text{fattore di bioconcentrazione (adimensionale)}$
 - $\log k_b = 0.85 \log k_{ow} - 0.7$
 - $k_{ow} = \text{coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua}$

La quantità totale di sostanza (Q_T) presente nel sistema è data dalla somma delle quantità (Q_i) presenti in ciascun singolo comparto:

$$Q_T = \sum Q_i = \sum C_i V_i = \sum f_i Z_i V_i.$$

Ma, in condizioni di equilibrio, la fugacità è uguale in tutti i comparti, quindi:

$$Q_T = f \sum Z_i V_i$$

$$f = Q_T / (\sum Z_i V_i)$$

In un determinato sistema i volumi dei singoli comparti sono noti e le Z_i sono calcolabili. Quindi si può calcolare f in condizioni di equilibrio.

La quantità presente in ciascun comparto è quindi calcolabile secondo l'equazione:

$$Q_i = f V_i Z_i$$

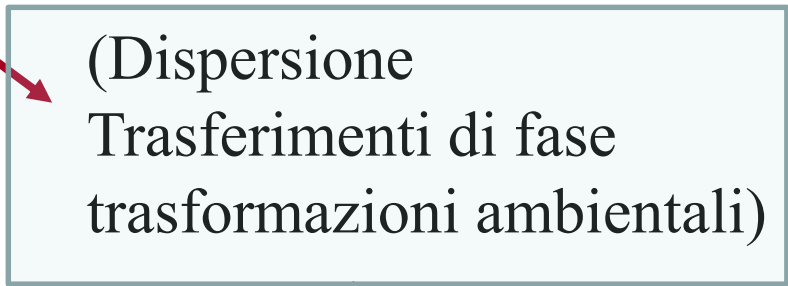
In conclusione, il modello di fugacità nella sua forma più semplice (livello I), consente la determinazione di quantità e concentrazioni di una data sostanza in tutte le fasi di un sistema multicompartimentale chiuso, all'equilibrio ed in stato stazionario, a seguito dell'immissione di una quantità nota della sostanza stessa.

Valutazione del rischio chimico

Processo chimico



(Emissioni)



Esposizione / PEC



**Valutazione
del rischio**



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

Trasporto tra comparti

Diffusione e avvezione

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

Le più importanti interfasse 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

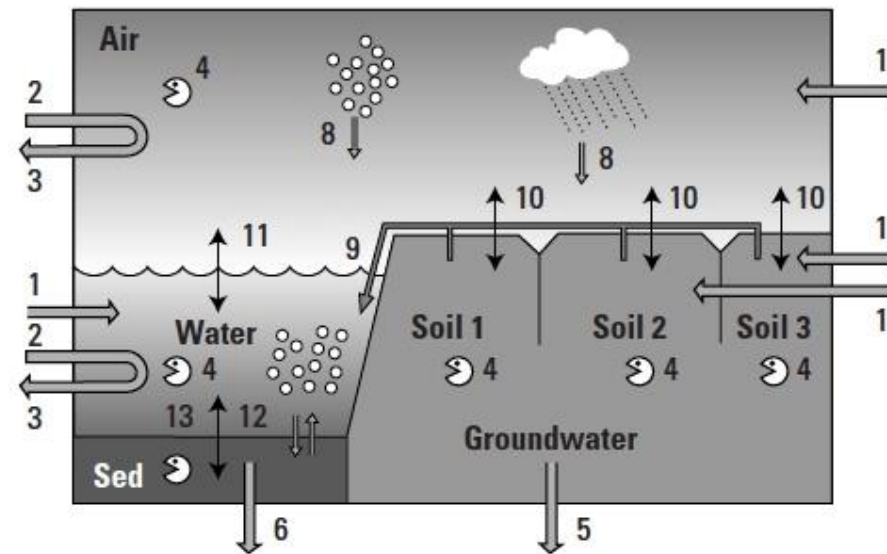


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

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

RAIN=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**»

<i>LEACH</i>	=	removal of the chemical from the upper soil layer (mol/s)
<i>RAIN</i>	=	rate of wet precipitation (m/s)
<i>FR_{inf}</i>	=	fraction of rain water that infiltrates into the soil
<i>AREA_{soil}</i>	=	soil area (m ²)
<i>FR_w</i>	=	volume fraction of the water phase of soil
<i>FR</i>	=	volume fraction of the solid phase
<i>K_p</i>	=	soil-water partition coefficient (L/kg)
<i>RHO_s</i>	=	density of the solid phase of soil (kg/L)
<i>C_{soil}</i>	=	concentration in soil (mol/m ³). 7

"soil-water" partitioning coefficient.

RAIN=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**»

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

Coefficiente di partizione/distribuzione suolo-acqua
 "soil-water" partitioning coefficient
 $K_d(L/kg) = \text{Sorbed Concentration (mg/kg)} / \text{Dissolved Concentration (mg/L)}$

<https://fortress.wa.gov/ecy/clarc/FocusSheets/Physical&ChemicalParameters.htm>

- LEACH* = removal of the chemical from the upper soil layer (mol/s)
- RAIN* = rate of wet precipitation (m/s)
- FR_{inf}* = fraction of rain water that infiltrates into the soil
- AREA_{soil}* = soil area (m²)
- FR_w* = volume fraction of the water phase of soil
- FR_s* = volume fraction of the solid phase of soil
- 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/m³).

(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

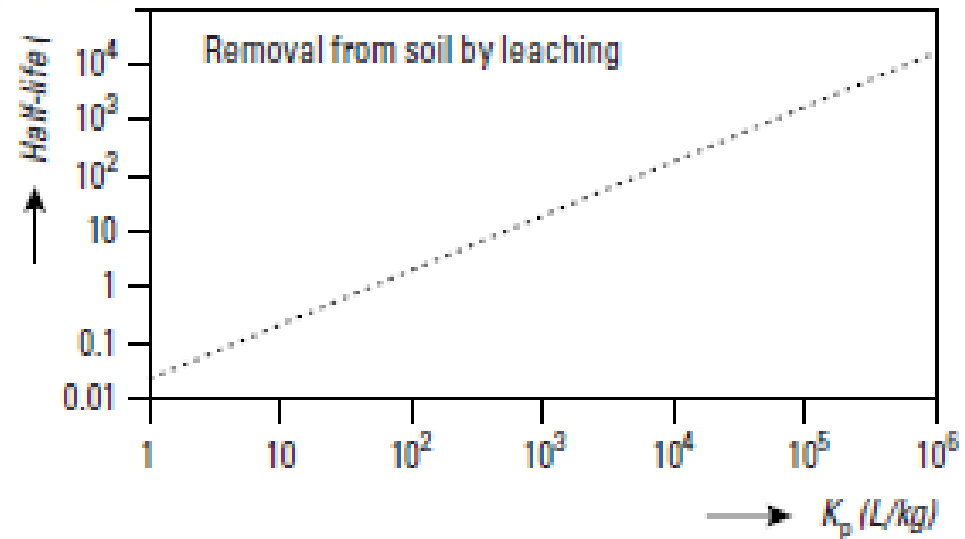


Figure 3.9. Half-lives for the removal of substances by leaching from a top layer of soil at different values of the soil-water partition coefficient K_p . Mixing depth=5 cm; $FR_w=FR_s=0.4$; $RAIN=760$ mm/y; $FR_{inf}=0.4$.

(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_{sed} = area of the sediment-water interface (m²)

C_{sed} = bulk concentration in sediment (mol/m³).

2. Trasporto di inquinanti per deposizioni atmosferiche secche ed umide

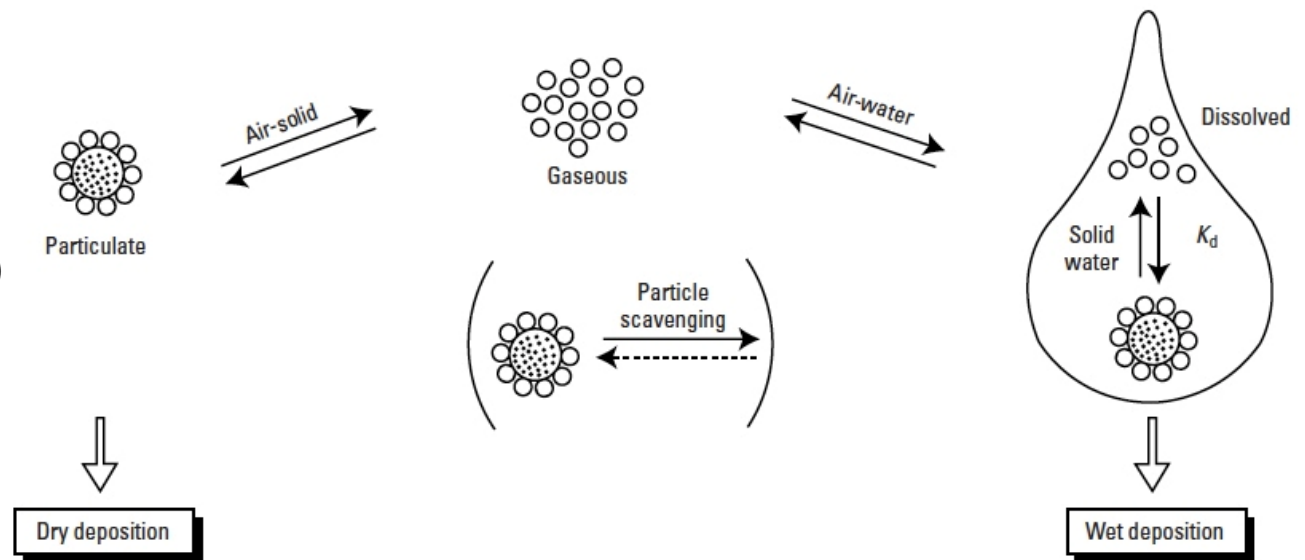
- Specie chimiche possono essere trasportate dall'atmosfera a suoli o acque con meccanismi mediati da precipitazioni e di deposizione secca

Deposizioni umide

Rain out (entro nubi)
Wash out (sotto le nubi)

Deposizioni secche

Deposizione di aerosol
Assorbimento di gas



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

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. 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.

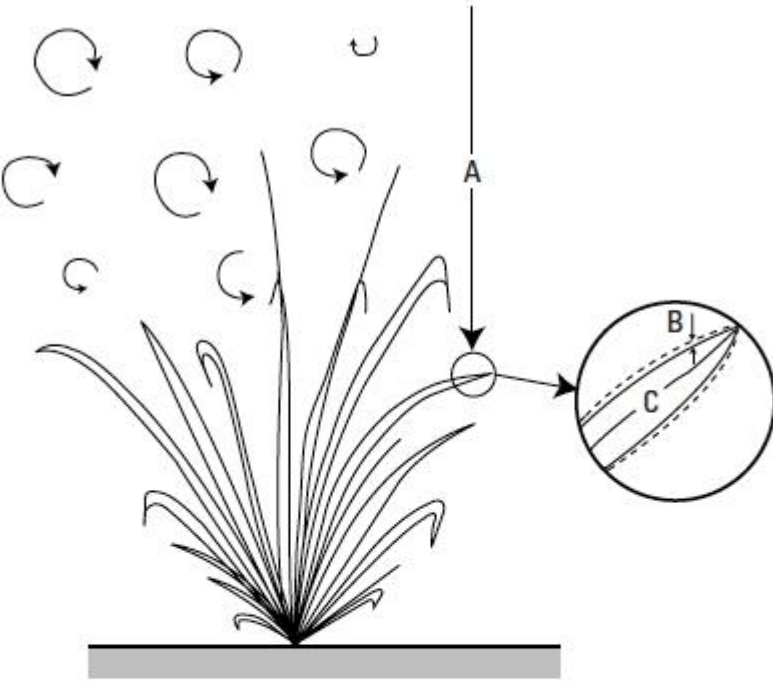


Figure 3.11. Three-step mechanism of dry deposition. A. Transport from the mixed layer to the laminar sublayer in the immediate vicinity of the surface. This transport is controlled by turbulent diffusion in the mixed layer. B. Transport through the laminar sublayer is typically in the order of 0.1-1 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].

“The primary phenomena that are considered to affect the process can be described as follows:

- transport due to atmospheric turbulence in the low layer of the Planetary Boundary Layer (PBL), which is called the Surface Layer (SL). It is independent of the physical and chemical nature of the pollutant and depends only on the atmospheric turbulence level (i.e. turbulent movements of air);
- diffusion in the thin layer of air, which overlooks the air-ground interface (named the Quasi-Laminar Sublayer, QLS), where the molecular diffusion for gas, Brownian motion and turbulent diffusion for particles and gravity for heavier particles becomes dominant;
- transfer to the surface (e.g. interception, impaction, and rebound), which exhibits a pronounced dependence on the surface type with which the pollutant interacts”

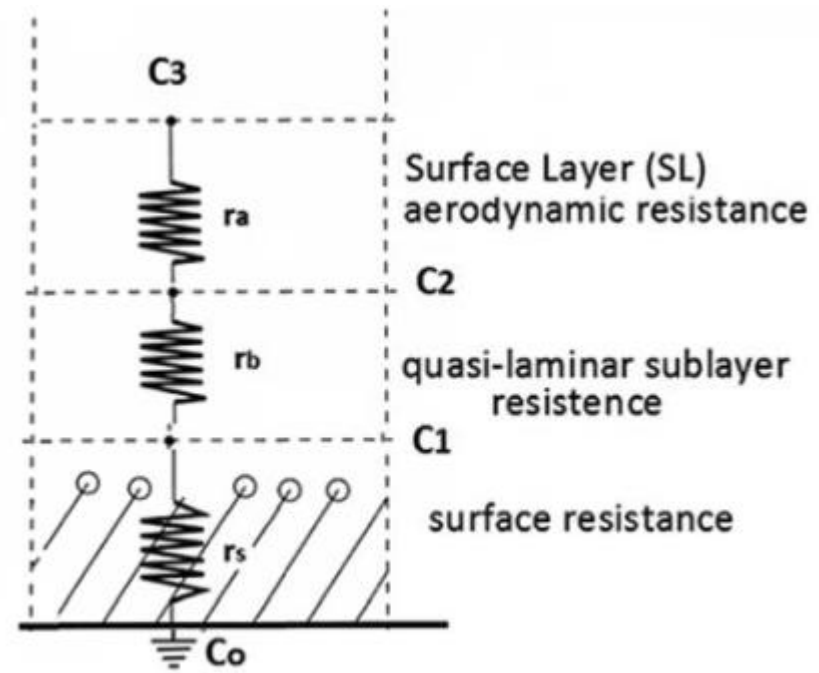


Fig. 1. Electrical analogy for the dry deposition of gaseous pollutants.

- Nelle **deposizioni secche** gli inquinanti possono essere rimossi (**scavenging**) in forma gassosa da 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 (>2um)** sono rimosse dall'atmosfera efficientemente **per deposizione per gravità**.
- per **particelle con diametri di 0,1-10 um** 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.

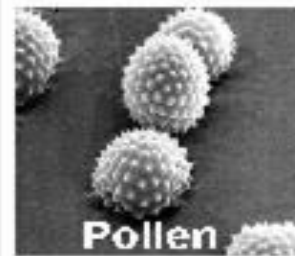
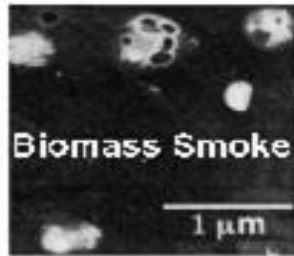
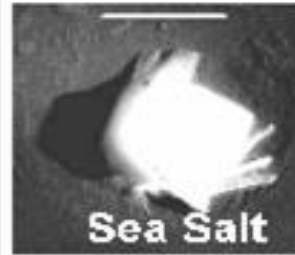
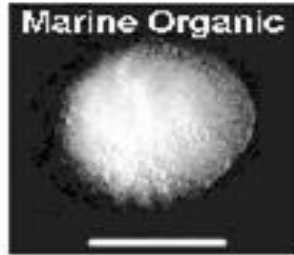
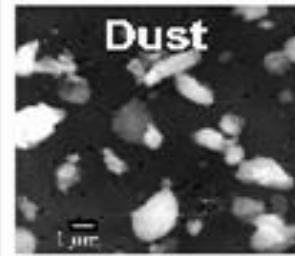
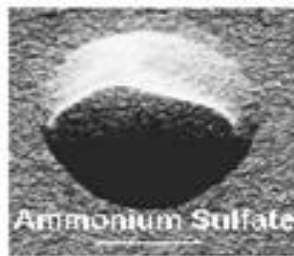
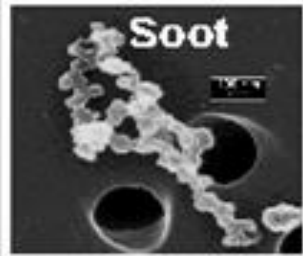
- Il tasso di deposizione di una specie chimica verso acqua o suolo è descritto da

$$DRYDEP_{aerosol} = v_{d,aerosol} \cdot AREA_{water\ or\ soil} \cdot C_{air} \cdot FR_{aerosol}$$

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

- $v_{d,aerosol}$ = deposition velocity of aerosol particles (m/s)
- $AREA_{water\ or\ soil}$ = area of the air-water or air-soil interface (m²)
- C_{air} = bulk concentration in air (mol/m³)
- $FR_{aerosol}$ = fraction of the chemical associated with aerosol (Equation 3.9).

G
A
S

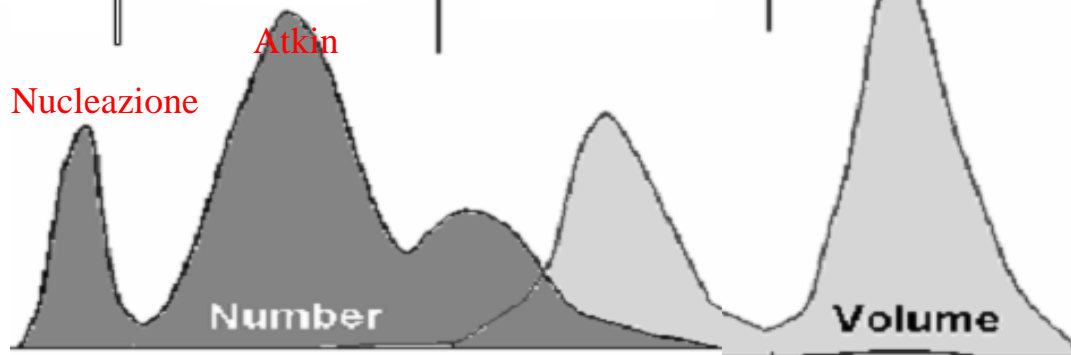


Distribuzione
Dimensionale
Modale

Ultrafini

Accumulazione

Grossolane



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 μ 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*» λ con componenti per gas e per aerosol

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

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

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

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

Λ_{gas}	= gas phase scavenging coefficient (1/s)
$RAIN$	= 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 ³ /m ³)
$FR_{aerosol}$	= 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 Λ_{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_{air} = height of the mixed air layer (m)

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

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

Trasporto 3. Volatilizzazione e assorbimento di gas

Trasporto tra acqua o suolo e aria e viceversa, è descritto con un **approccio a doppia resistenza**. La resistenza al trasferimento è concentrata su due strati sottili per ciascun lato dell'interfase

Trasporto attraverso doppio strato avviene per diffusione molecolare ed è lento rispetto a trasporto fino all'interfase.

Diffusione netta dalla fase in cui la fugacità è maggiore a quella in cui f è minore.

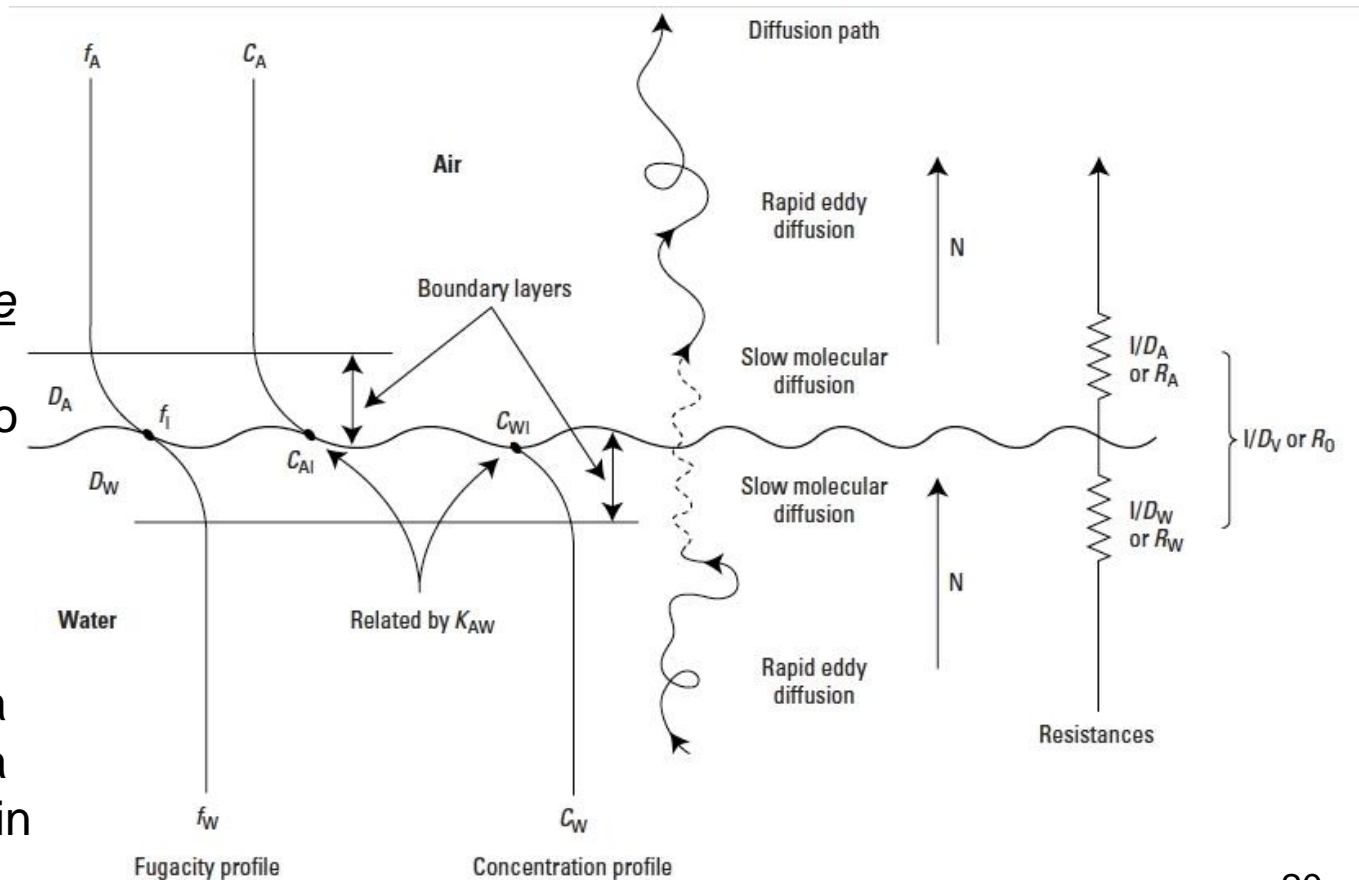


Figure 3.12. Mass transfer of a chemical between two phases, air and water, according to the two resistances concept described by Mackay [1]. With permission.

All'interfase le conc. della specie chimica in aria e acqua sono all'equilibrio e le fugacità sono uguali. Il trasferimento di massa (volatilizzazione o assorbimento di gas) è quantificato con un coefficiente di trasferimento complessivo (dimensioni m/s).

(come se la specie chimica fosse spinta attraverso l'interfase da un pistone che si muove con velocità uguale al coefficiente di trasferimento di massa).

$$\begin{aligned} \text{VOLAT or ABSORB} &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{water}} \cdot (C_{\text{water}} - C_{\text{air}} / K_{\text{air-water}}) \\ &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{air}} \cdot (C_{\text{air}} - C_{\text{water}} \cdot K_{\text{air-water}}) \end{aligned}$$

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Los Angeles

Il flusso può essere espresso sulla base dell'una o dell'altra fase

Volatilization of Organic Compounds
in an Aerated Stirred Tank Reactor

*Volatilization of Organic Compounds in an
Aerated Stirred Tank Reactor*

<http://www.seas.ucla.edu/stenstro/d/d11.pdf>

A dissertation submitted in partial satisfaction of
the requirements for the degree Doctor of Philosophy
in Civil Engineering

by

Judy Ann Libra

$$\begin{aligned}
 VOLAT \text{ or } ABSORB &= AREA_{\text{water}} \cdot K_{\text{water}} \cdot (C_{\text{water}} - C_{\text{air}} / K_{\text{air-water}}) \\
 &= AREA_{\text{water}} \cdot K_{\text{air}} \cdot (C_{\text{air}} - C_{\text{water}} \cdot K_{\text{air-water}})
 \end{aligned}$$

Il flusso può essere espresso sulla base dell'una o dell'altra fase

$$K_{\text{water}} = \frac{kaw_{\text{air}} \cdot kaw_{\text{water}}}{kaw_{\text{air}} + kaw_{\text{water}} / K_{\text{air-water}}}$$

$$K_{\text{air}} = \frac{kaw_{\text{air}} \cdot kaw_{\text{water}}}{kaw_{\text{air}} \cdot K_{\text{air-water}} + kaw_{\text{water}}}$$

K_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

K_{air} = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

kaw_{air} = partial mass-transfer coefficient for the air side of the air-water interface (m/s)

kaw_{water} = partial mass-transfer coefficient for the water side of the air-water interface (m/s)

$K_{\text{air-water}}$ = dimensionless air-water distribution constant (m^3/m^3).

$VOLAT$ = rate of removal from water by volatilization (mol/s)

$ABSORB$ = rate of absorption to water from air (mol/s)

$AREA_{\text{water}}$ = area of the air-water interface (m^2)

K_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

K_{air} = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

$K_{\text{air-water}}$ = dimensionless air-water distribution constant (m^3/m^3)

C_{water} = concentration in water (mol/m^3)

C_{air} = concentration in air (mol/m^3).

I coefficienti di trasferimento di massa parziali sono direttamente proporzionali ai coefficienti di diffusione della specie chimica in aria e acqua e inversamente proporzionali allo spessore degli strati sottili; han valori molto simili per diverse specie chimiche (kaw_{air} ca 10^{-3} ; kaw_{water} ca 10^{-5})

Volatilizzazione: processo di rimozione del primo ordine

$$VOLAT = K_{\text{water}} \cdot AREA_{\text{water}} \cdot C_{\text{water}} = \frac{kaw_{\text{air}} \cdot kaw_{\text{water}}}{kaw_{\text{air}} + kaw_{\text{water}} / K_{\text{air-water}}} \cdot AREA_{\text{water}} \cdot C_{\text{water}}$$

Costante di velocità di volatilizzazione

$$k_{\text{volat}} = K_{\text{water}} \cdot AREA_{\text{water}} / VOLUME_{\text{water}} = K_{\text{water}} / DEPTH_{\text{water}}$$

- k_{volat} = pseudo first-order rate constant for volatilization from water (1/s)
- K_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- $AREA_{\text{water}}$ = area of the air-water interface (m²)
- $VOLUME_{\text{water}}$ = volume of the water compartment (m³)
- $DEPTH_{\text{water}}$ = depth of the water column (m).

- Specie chimiche con diverse costanti della legge di Henry volatilizzano a diverse velocità

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

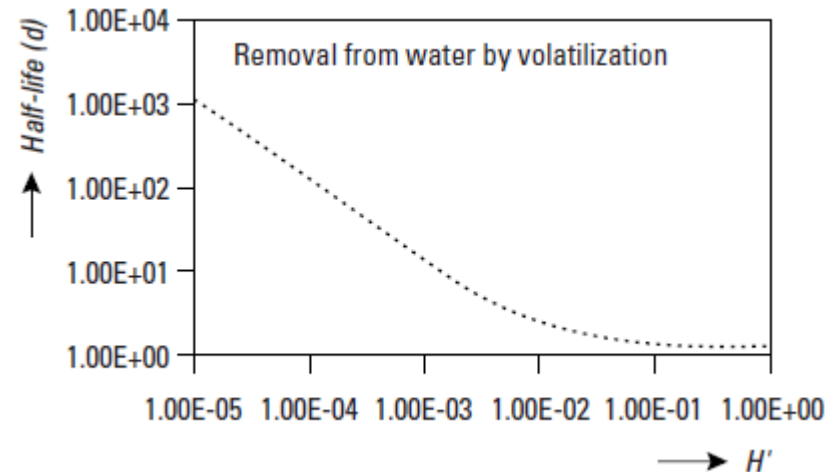


Figure 3.13. Half-lives for the removal of a substance by volatilization from a body of water (depth 2 m), plotted for different values of the dimensionless Henry's law constant.

Approcci simili per la volatilizzazione da suoli o superfici di vegetali

Trasporto 4. Run-off (deflusso) dal suolo

Parte delle acque piovane che raggiunge il suolo defluisce verso le acque superficiali

Nelle aree urbane - pavimentate - precipitazioni vanno essenzialmente nella rete fognaria -> ITR (STP); in aree rurali le precipitazioni defluiscono nelle acque superficiali direttamente.

Con il deflusso, particelle di suolo sono dilavate (erose); specie chimiche disciolte o associate con particelle di suolo, sono così trasferite dal suolo all'acqua. Assumendo che ci sia equilibrio tra acque che defluiscono e suolo, il trasferimento di massa è descritto da:

$$RUN-OFF = \left[\frac{RAIN \cdot FR_{run}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} + EROSION_{soil\ i} \right] \cdot AREA_{soil} \cdot C_{soil}$$

RUN-OFF = mass flow of chemical due to run-off from soil to water (mol/s)

RAIN = rate of wet precipitation (m/s)

FR_{run} = fraction of rainwater that infiltrates into soil i

FR_w = volume fraction of the water phase of soil

FR_s = volume fraction of the solid phase of soil

K_p = soil-water partition coefficient (L/kg)

RHO_s = density of the solid phase of soil (kg/L)

EROSION_{soil i} = rate at which soil is washed from soil i into surface water (m/s)

AREA_{soil} = soil area (m²)

C_{soil} = concentration in soil (mol/m³)

Trasporto 4. Scambio sedimento-acqua

Il trasporto all'interfase tra sedimento ed acqua è trattato in analogia con quanto visto per gli scambi aria/acqua e aria/aerosol.

Ci sono componenti advettive (sedimentazione e risospensione) e componenti diffusive (adsorbimento su e desorbimento da sedimento)

Per stimare la velocità di trasporto advettivo per sedimentazione del particolato sospeso serve sapere la concentrazione della specie chimica su di esso.

Per molti scopi si possono assumere condizioni di equilibrio tra particolato e acqua, e la rimozione per sedimentazione è descritta da

$$SED = SETTL_{vel} \cdot AREA \cdot SUSP \cdot C_{susp} = SETTL_{vel} \cdot AREA \cdot SUSP \cdot K_p \cdot C_{water}$$

SED = removal of the chemical from water by sedimentation (mol/s)
 $SETTL_{vel}$ = gross settling velocity of suspended particles (m/s)
 $AREA$ = area of the sediment-water interface (m^2)
 $SUSP$ = concentration of suspended particles in the water column (kg/m^3)

C_{susp} = concentration in suspended particles (mol/kg)
 K_p = suspended matter-water partition coefficient (m^3/kg)
 C_{water} = concentration in water (mol/m^3).

Considerando anche la risospensione dei sedimenti, l'equazione per la rimozione netta di una specie chimica dall'acqua per sedimentazione diventa

$$NETSED = AREA \cdot (SETTL_{vel} \cdot SUSP \cdot K_p \cdot C_{water} - RESUSP_{rate} \cdot C_{sed})$$

$RESUSP_{rate}$ = resuspension rate (m/s)
 C_{sed} = concentration in sediment matter (mol/m³).

Hg nel golfo di Trieste

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771499904663>

<http://hrcak.srce.hr/file/180840>

Trasporto diffusivo tra sedimento e acqua descritto analogamente a quello tra aria ed acqua e tra aria e suolo, con modello a doppio film

$$ADSORB_{sed} = \frac{kws_{water} \cdot kws_{sed}}{kws_{water} + kws_{sed}} \cdot AREA_{sed} \cdot C_{water}$$

il quoziente tra i coeff. Di trasferimento di massa per ads. e des. è uguale al coeff di partizione sedimento/acqua-> desorb =

$$DESORB_{sed} = \left[\frac{kws_{water} \cdot kws_{sed}}{kws_{water} + kws_{sed}} / K_{sed-water} \right] \cdot AREA_{sed} \cdot C_{sed}$$

- $ADSORB_{sed}$ = removal of the chemical from water by direct adsorption onto the sediment (mol/s)
- kws_{water} = partial mass-transfer coefficient on the water side of the sediment-water interface (m/s)
- kws_{sed} = partial mass-transfer coefficient on the pore water side of the sediment-water interface (m/s)
- $AREA_{sed}$ = total area of the system (air-water and air-soil interfaces in m²)
- C_{water} = concentration in water (mol/m³).

- $DESORB_{sed}$ = removal of the chemical from sediment by direct desorption to water (mol/s)
- $K_{sed-water}$ = dimensionless sediment-water partition coefficient
- C_{sed} = concentration in sediment (mol/m³).

Hydrophobic Organic Contaminants

Es. Field measurement of diffusional mass transfer of HOCs at the sediment-water interface Eek, E., Cornelissen, G., Breedveld, G.D. 2010 Environmental Science and Technology

Coeff. di trasferimento di massa dalla parte dell'acqua kws_{water} ca. 0,01 m/h

Secondo MacKay, il trasferimento di massa alle acque interstiziali dal sedimento è trattato come diffusione nella fase acquosa di un mezzo poroso con diffusività effettiva di $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ e lunghezza del percorso di diffusione di 2 cm, generando kws_{sed} di 0,0001 m/h

Va tenuto conto della **bio-perturbazione**, fenomeno non governato da principi termodinamici (Louis J. Thibodeaux "Environmental Chemodynamics: Movement of Chemicals in Air, Water, and Soil, 2nd Edition" Wiley 1996)