

# **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

Gli *organismi* che vivono nei diversi comparti ambientali sono *esposti a concentrazioni ambientali determinate dai processi di trasporto interni al comparto ed ai trasferimenti di specie chimiche tra comparti.*

## **BIOACCUMULO**

Organismi acquatici e terrestri, piante incluse, possono essere esposti a xenobiotici rilasciati nell'ambiente.

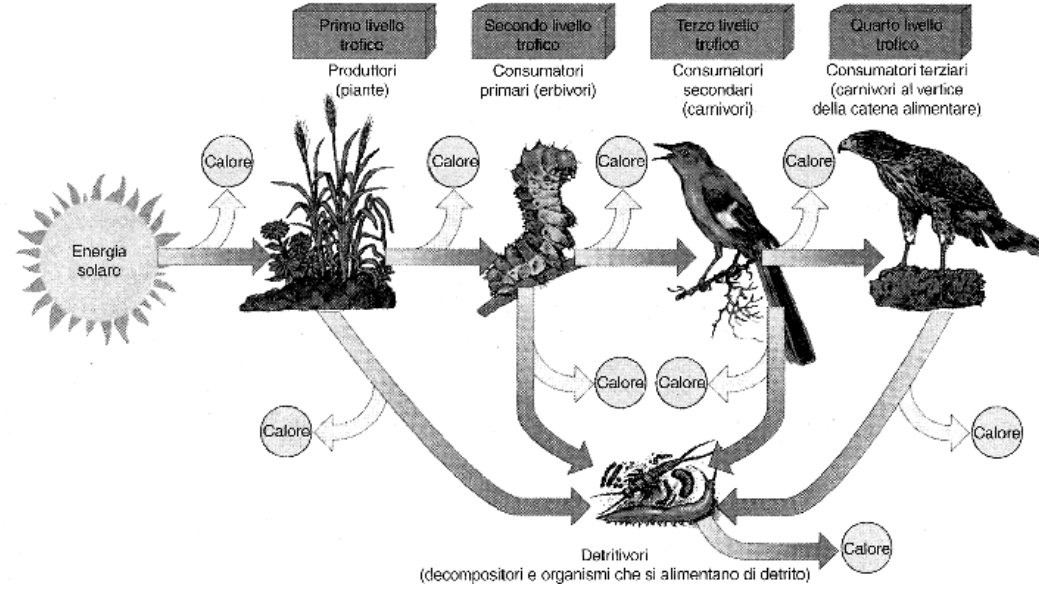
Alcune **specie chimiche possono esser assorbite e bioaccumulate** fino a concentrazioni rilevanti

Il **bioaccumulo** produce concentrazioni nell'organismo maggiori di quelle nell'ambiente circostante e nel nutrimento.

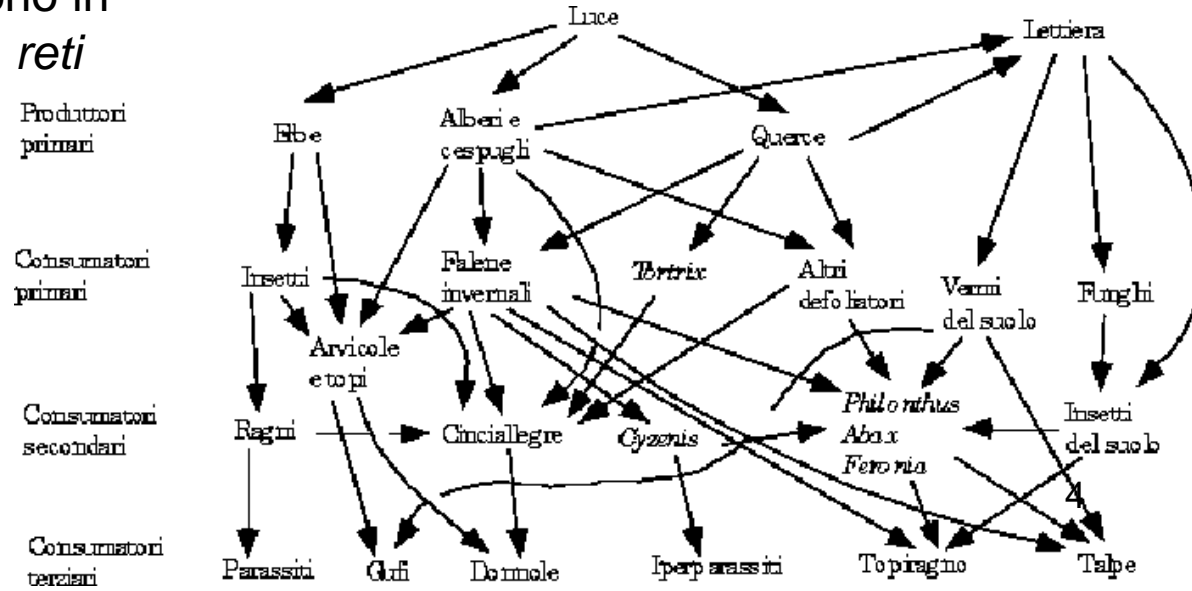
Negli organismi acquatici si parla di **bioconcentrazione**, intendendo il processo che porta a maggiori conc. di xenobiotici nell'organismo che in **acqua**.

La **biomagnificazione** è il termine impiegato per il processo in cui il **cibo** è la fonte maggiore di bioaccumulo; la conc. in un organismo (riferita al contenuto di lipidi nell'organismo, per contaminanti organici) è maggiore di quella nelle prede consumate.

«Il trasferimento di energia e di materia in un ecosistema è la descrizione dei rapporti alimentari che intervengono in una comunità ecologica: chi mangia che cosa. È facile riconoscere nell'ambito di una comunità catene lungo le quali si ha tale trasferimento. Queste vengono chiamate *catene alimentari* o *trofiche*.

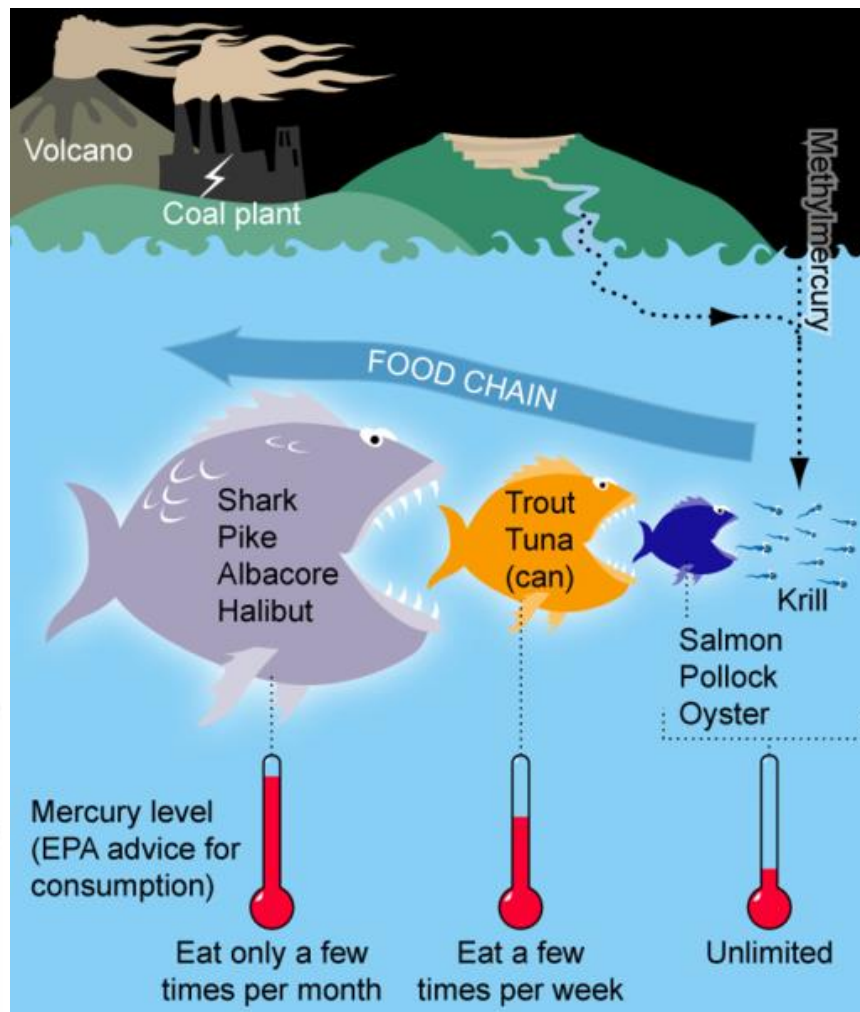
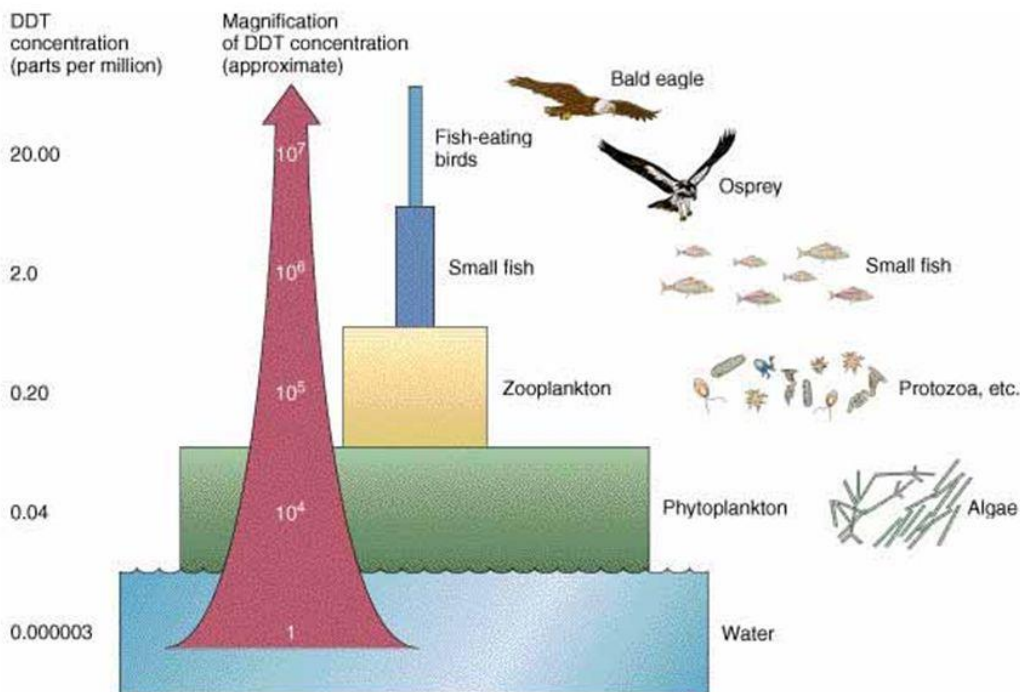


Ma come già riconosciuto da Elton (1927) queste catene si inseriscono in realtà in sistemi più complicati: le *reti trofiche*....»

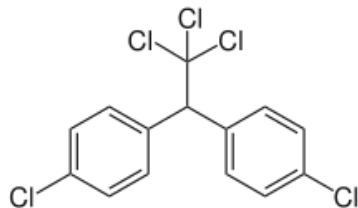


Esempi: DDT, metilmercurio  
(ma anche microplastiche)

## Biomagnification of DDT



dicloro-difenil-tricloroetano  
(tossico per insetti ed uccelli)



<https://sharkresearch.rsmas.miami.edu/bioaccumulation-biomagnification-when-bigger-isnt-better/>  
<https://www.issalute.it/index.php/falsi-miti-e-bufale/1-alimentazione/183-il-pesce-e-pieno-di-mercurio>

Barboza, 2018: Marine **microplastic** debris: An emerging issue for food security, food safety and human health

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X1830376X>

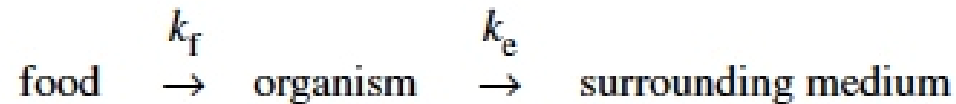
# Biomagnificazione

La concentrazione di una specie chimica è maggiore nell'organismo considerato rispetto a quella che si trova nel suo cibo.

Importante per specie per le quali la conc. nel cibo è maggiore di quella che troviamo nei comparti ambientali (nell'acqua per i pesci, nell'aria per organismi terrestri, nei sedimenti per organismi bentonici)

## Assunzione dal cibo

Avviene nel tratto gastrointestinale (TGI); i contaminanti rilasciati nel lume del TGI possono attraversare le membrane lipidiche. La digestione del cibo è il processo che porta a gradiente positivo di concentrazione dall'intestino (*gut*) all'organismo e che è responsabile per la biomagnificazione. Modello simile a bioconcentrazione:



**$k_f$**  è la costante di uptake dal cibo ( $\text{kg}/\text{kg}_{\text{bw}} \text{d}$ ) che si può esplicitare in funzione di  **$E_f$**  = efficienza di uptake dal cibo ( $\text{kg}/\text{kg}_{\text{food}}$ ) e di **f** tasso di alimentazione ( $\text{kg}_{\text{food}}/\text{kg}_{\text{bw}} \text{d}$ ): quindi la biomagnificazione è descrivibile come

$$dC_o / dt = E_f \cdot f \cdot C_{\text{food}} - k_e C_o$$

Dove  $C_{\text{food}}$  è la concentrazione del contaminante nel cibo ( $\text{mol}/\text{kg}_{\text{food}}$ )

# Biomagnificazione

$$dC_o / dt = E_f \cdot f \cdot C_{\text{food}} - k_e C_o$$

$k_e$  è una costante di eliminazione globale

Se  $C_{\text{food}} = \text{cost}$  e  $f = \text{cost}$ , allora  $C_o(t) = (E_f \cdot f \cdot C_{\text{food}}) / k_e \cdot [1 - e^{-k_e t}]$

Dipende da specie biologica (e fase della vita).

$E_f$

Table 3.5. Dietary uptake efficiencies (E<sub>f</sub>) of PCBs in fish [68]. With permission. Copyright Elsevier.

Compound	C <sub>food</sub> (µg/g)	Species	E <sub>f</sub> (%)
Biphenyl:			
Dichloro-	10	guppy	56
Trichloro-	10	guppy	49-60
Tetrachloro-	1-51	guppy, Coho salmon	10-77
Pentachloro-	1-12	coho salmon	30-73
Hexachloro-	1-50	guppy, Coho salmon	44-81
Octachloro-	50	guppy	31-40
Decachloro-	50	guppy	19-26
Aroclor 1242a	20	channel catfish	73
Aroclor 1254a	15	rainbow trout	68

<sup>a</sup> Aroclor is an industrial PCB mixture, in which 12 refers to the biphenyl molecule, and 42 and 54 refer to the percentage of chlorination.

$f$  circa 0,02-0,05 kg<sub>food</sub>/kg<sub>bw</sub> d per i pesci

In condizioni di stato stazionario:

$$BMF = E_f \cdot f / k_e = C_o / C_{\text{food}}$$



## Uptake dal sedimento

**Alcuni organismi acquatici, tra cui molti invertebrati vivono in contatto con il sedimento e di nutriono ingerendo sedimento e detriti. Il**

**sedimento può essere una sorgente rilevante di contaminazione per questi organismi**

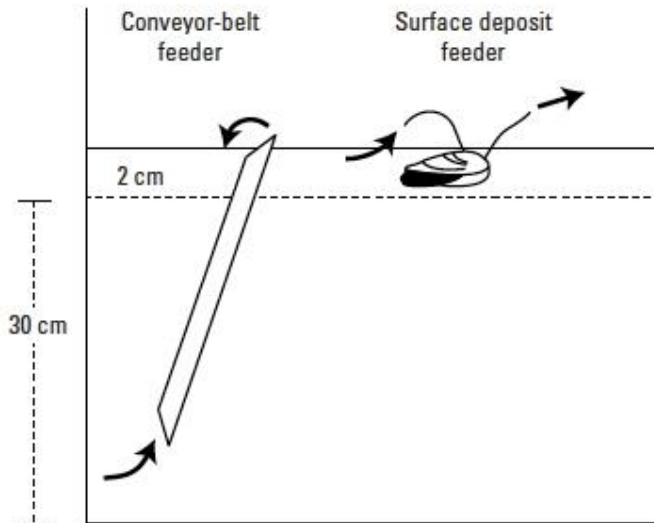


Figure 3.22. The effect of feeding depth on pollutant exposure. The conveyor-belt and surface deposit feeding modes illustrate the range in feeding depth by deposit feeders. From [69]. With permission.

La conc. totale di contaminante nel sedimento non riflette sempre l'esposizione degli organismi. **Organismi possono nutrirsi selettivamente solo di particelle più fini di sedimento, più ricche di carbonio organico e di contaminanti adsorbiti su esso;  $C_o$  anche maggiore di  $10 C_s$**

Si consideri inoltre che le concentrazioni di contaminanti nelle **acque interstiziali** possono essere molto maggiori di quelle nelle acque surnatanti.



# Assunzione da molti comparti attraverso acqua, cibo e sedimento

Quale sia il percorso espositivo più importante per gli organismi acquatici, dipende da:

- proprietà chimico fisiche del contaminante
- dall'habitat
- dalla dieta
- dalle proprietà fisiologiche dell'organismo

Per valutare quali siano i contributi più importanti, servono informazioni su meccanismi e cinetiche dei vari processi di uptake.

Modello di uptake del primo ordine

$k_s$  **costante di velocità di uptake**  
di specie chimiche dal sedimento  
( $\text{kg}_{\text{sedimento}}/\text{kg}_{\text{bw}} \text{ d}$ )

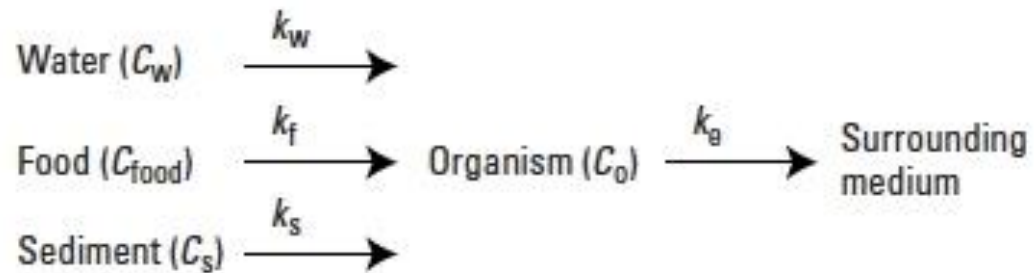


Figure 3.23. Comparison of three uptake routes, water, sediment and food, and elimination to the surrounding medium.

Le **costanti possono esser sostituite da prodotti tra efficienze di uptake** ( $E_w$ ,  $E_f$ ,  $E_s$ ) **e flusso** di acqua attraverso le branchie  $V_w$ , di cibo attraverso il TGI  $f$ , e di sedimento attraverso il TGI  $S$

$$k_w = V_w E_w$$

$$k_f = f \cdot E_f$$

$$k_s = S \cdot E_s$$

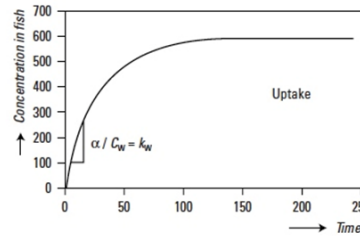
Quindi

$$dC_o/dt = (V_w E_w C_w + f \cdot E_f C_{\text{food}} + S E_s C_s) - k_e C_o$$

## Uptake dalle acque

Per **piccoli pesci (<1g)**, per molte classi di composti chimici, *le costanti di velocità di uptake*  $k_w$  sono di circa 1000 L/(kg d). Il flusso d'acqua ventilato attraverso le branchie è di circa 2000 L/(kg d). Quindi l'efficienza di uptake dei chemicals dall'acqua  $E_w$  è di circa il 50%.

Per pesci più grandi sono state determinate efficienze di uptake  $E_w$  simili, ma  $k_w$  più basse a seguito di una minore velocità di ventilazione (per **pesci da 100g**, le  $k_w$  sono di circa 100 L/(kg d))



$$C_o(t) = K_w C_w t$$

## Uptake dal cibo

Per molti organismi acquatici il tasso di alimentazione  $f$  è di circa 0,01-0,05 kg<sub>food</sub>/(kg<sub>bw</sub> d); anche in questo caso efficienza di uptake di specie chimiche idrofobiche è del 50% (digeribilità media delle componenti del cibo)

## Uptake da acqua e cibo

Da equazioni e dati prima riportati, si evince che perché il contributo dal cibo sia significativo rispetto a quello dell'acqua serve che  $C_{food}$  sia almeno  $10^5 \times C_w$

Quindi **per specie chimiche molto idrofobiche** come PCB, naftaleni, PCDX con  $nX > 3$  **sono accumulate principalmente attraverso il cibo.**

**Per pesci grandi che ventilano di meno e hanno tassi di alimentazione comparabili, quella attraverso il cibo diviene una via di esposizione significativa.**

## Uptake dai sedimenti

Poca informazione VL pag104

## Uptake da acqua, cibo e sedimenti

Table 3.6. Flow rates and uptake efficiencies of organic chemicals from water, food and sediment in three aquatic species [69,71]<sup>a</sup>.

		Guppy	Rainbow trout	Clam
Water	$E_w$ (-)	0.5	0.5	0.65
	$V_w$ (L/(kg <sub>bw</sub> ·d))	2000	240	100
Food	$E_f$ (-)	0.5	0.5	
	$f$ (kg <sub>food</sub> /(kg <sub>bw</sub> ·d))	0.02	0.02	
Sediment	$E_s$ (-)	0.5 <sup>b</sup>		0.38
	$S$ (kg <sub>sediment</sub> /(kg <sub>bw</sub> ·d))	1.3		0.1

<sup>a</sup>  $E$  is the uptake efficiency from water (w), food (f), or sediment (s),  $V_w$  is the rate of water across the gills,  $f$  is the rate of food across the gut and  $S$  is the rate of sediment across the gut.

<sup>b</sup> Value is assumed to be equal to  $E_f$

Contributo delle diverse vie d'assunzione per composti organici, calcolabile da

$$(\text{food}) \div (\text{water}) = (f \cdot E_f C_f) \div (V_w E_w C_w) = (f \cdot E_f) \div (V_w E_w / \text{BCF})$$

$$(\text{sediment}) \div (\text{water}) = (S \cdot E_s C_s) \div (V_w E_w C_w) = (S \cdot E_s) \div (V_w E_w / K_p)$$

Per guppy, cibo è importante per contaminanti con BCF >100000; per trote per contaminanti con BCF >12000.

Uptake dal sedimento importante per bivalvi per BCF >1700

$f$	=	feeding rate (kg <sub>food</sub> / (kg <sub>bw</sub> · d))
$E$	=	uptake efficiency from food (f), water (w) or sediment (s)
$C$	=	concentration in food (f; mol/kg), water (w; mol/L) or sediment (s; mol/kg)
$V_w$	=	flow of water passing through gills (L/(kg <sub>bw</sub> · d))
$S$	=	amount of sediment passing the GIT (kg <sub>sediment</sub> / (kg <sub>bw</sub> · d))
BCF	=	bioconcentration factor (L/kg)
$K_p$	=	soil-water partition coefficient (L/kg)

# Metodi di misura della biomagnificazione: OECD e ASTM

## Modelli di bioaccumulo

Catene alimentari/trofiche possono essere usate per valutare l'accumulo in organismi acquatici o terrestri e nell'uomo

Le concentrazioni negli organismi possono essere modellate considerando ad esempio per organismi A(lga), D(aphnia) e F(ish), equazioni come

$$\begin{aligned}dC_A / dt &= (V_{w,A} E_{w,A} C_w) - k_e C_A \\dC_D / dt &= (V_{w,D} E_{w,D} C_w + f \cdot E_f C_A) - k_e C_D \\dC_F / dt &= (V_{w,F} E_{w,F} C_w + f \cdot E_f C_D + S E_s C_s) - k_e C_F\end{aligned}$$

$$C_A = BCF_A \cdot C_w$$

$$C_D = BCF_D \cdot C_w + d_A \cdot BMF_D \cdot C_A$$

$$C_F = BCF_F \cdot C_w + d_S \cdot BMF_D \cdot C_S + d_D \cdot BMF_D \cdot C_D$$

where

$d_X$  = proportion of diet item X in the diet of a species [-] with  $0 \leq d_X \leq 1$ .



Nel bioaccumulo, considerando dati sperimentali bisogna tener conto delle biotrasformazioni

## Accumulo in piante terrestri

*Negli ecosistemi terrestri le piante rappresentano la biomassa quantitativamente più significativa, per cui il bioaccumulo in esse è stato studiato*

$$K_{\text{root-water}} = v_{\text{a-root}} \cdot K_{\text{air-water}} + v_{\text{w-root}} + v_{\text{l-root}} \cdot K_{\text{oa}}$$

$K_{\text{root-water}}$  = dimensionless root-water partition coefficient ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$v_{\text{a-root}}$  = volume fraction of air in the root ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$v_{\text{w-root}}$  = volume fraction of water in the root ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$v_{\text{l-root}}$  = volume fraction of lipid equivalents in the root ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$K_{\text{oa}}$  = octanol-air partition coefficient of the chemical ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ).

$K_{\text{root water}}$  definito per la concentrazione del contaminante nella soluzione circolante nel suolo

Si possono considerare:

1

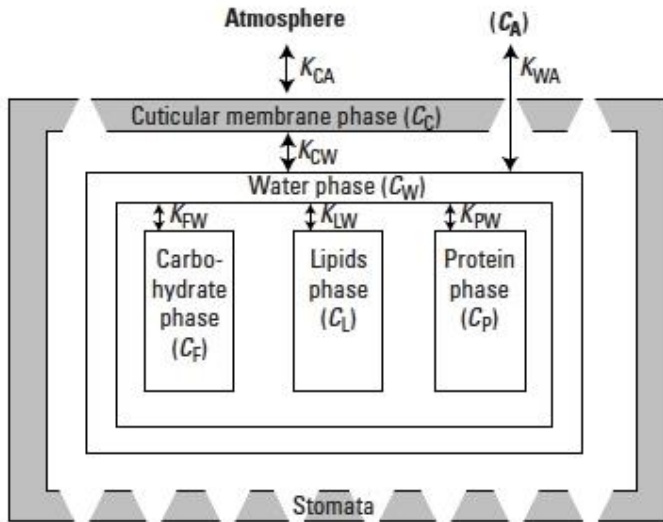


Figure 3.25. Multiple-compartment model for bioaccumulation of organic chemicals from the atmosphere in plant leaves.  $C$  is concentration.  $K$  is distribution coefficient, subscripts  $c$ ,  $w$ ,  $a$ ,  $f$ ,  $l$  and  $p$  refer to cuticle, water, air, carbohydrate, lipid and protein. Reprinted from [92]. Copyright Elsevier.

2

1. Deposition of gaseous chemical.
2. Dry deposition of chemical sorbed to dust or atmospheric particulate matter.
3. Wet deposition of contaminants dissolved in water droplets or sorbed to particulate matter.
4. Deposition of resuspended soil particles.
5. Direct application, as for example in the use of pesticides.

complessivamente

$$d(V_{\text{plant}} \cdot C_{\text{plant}}) / dt = N_{\text{plant uptake}} - N_{\text{plant elim}} \quad (3.57)$$

where

- |                           |  |
|---------------------------|--|
| $V_{\text{plant}}$        | = plant volume ( $\text{m}^3$ )  |
| $C_{\text{plant}}$        | = concentration in the plant compartment modelled ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )                  |
| $N_{\text{plant uptake}}$ | = chemical flux to the plant compartment modelled by all pathways ( $\text{mol}/\text{h}$ )    |
| $N_{\text{plant elim}}$   | = chemical flux from the plant compartment modelled by all pathways ( $\text{mol}/\text{h}$ ). |



- National Academy Press: Washington, DC, 1988; pp 99-132.
- (3) Atkinson, R.; Pitts, J. N., Jr. *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, *10*, 1151-1160.
  - (4) Baldwin, R. R.; Everett, C. J.; Walker, R. W. *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 2708-2722.
  - (5) Gay, B. W., Jr.; Bufalini, J. J. Laboratory reactivity studies of octamethylcyclotetrasiloxane. Report, Environmental Sciences Research Laboratory, U.S. Environment Protection Agency, Research Triangle Park, NC, March 1979.
  - (6) Abe, Y.; Butler, G. B.; Hogen-Esch, T. E. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1981**, *A16*, 461-471.
  - (7) Flaningam, O. L. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 266-272.
  - (8) Atkinson, R.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Pitts, J. N., Jr. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1981**, *31*, 1090-1092.
  - (9) Goodman, M. A.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R.; Winer, A. M. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1988**, *17*, 281-288.
  - (10) Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Zielinska, B.; Schuetzle, D. *Atmos. Environ.* **1989**, *23*, 2679-2690.
  - (11) Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Hasegawa, D.; Thompson-Eagle, E. T.; Frankenberger, W. T., Jr. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1326-1332.
  - (12) Atkinson, R.; Carter, W. P. L. *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 437-470.
  - (13) Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Pitts, J. N., Jr. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3454-3457.
  - (14) Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, in press.
  - (15) Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, Monograph 1, 1-246.
  - (16) Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1987**, *19*, 799-828.
  - (17) Prinn, R.; Cunnold, D.; Rasmussen, R.; Simmonds, P.; Alyea, F.; Crawford, A.; Fraser, P.; Rosen, R. *Science* **1987**, *238*, 945-950.
  - (18) Logan, J. A. *J. Geophys. Res.* **1985**, *90*, 10463-10482.

Received for review September 24, 1990. Accepted December 26, 1990. This research was funded in part by the Dow Corning Corp.

## Correlation of the Equilibrium and Kinetics of Leaf-Air Exchange of Hydrophobic Organic Chemicals

Sally Paterson\* and Donald Mackay

Institute for Environmental Studies, University of Toronto, Toronto, Canada M5S 1A4

Eros Bacci

Dipartimento di Biologia Ambientale, Università di Siena, Siena 53100, Italy

Davide Calamari

Istituto di Entomologia Agraria, Università di Milano, 20133 Milano, Italy

■ A simple fugacity-based model is presented describing the equilibrium and kinetics of uptake by leaves of hydrophobic organic chemicals in the vapor state from the atmosphere. A correlation is suggested for the leaf-air bioconcentration factor as a function of the chemicals' water-air and octanol-air partition coefficients and the leaf properties of air, water, and octanol-equivalent volume fractions. The octanol-air partition coefficient (which can be evaluated from the octanol-water and air-water partition coefficient) is suggested as the key partitioning descriptor for hydrophobic chemicals. A correlation for the leaf clearance rate constant is suggested in terms of two empirical leaf-specific transport parameters and the octanol-air partition coefficient.

(8), Scheunert (9), and Travis and Arms (10) have developed correlations relating concentrations in roots, stem, and foliage to those in soil and air. Hydrophilic chemicals are more readily absorbed in solution from soil through the roots with subsequent translocation through the plant. More hydrophobic chemicals may sorb more strongly to the soil and roots and are not as available for uptake in solution and subsequent translocation. However, hydrophobic chemicals of low water solubility may have a sufficient vapor pressure that they volatilize from soil and are absorbed readily by foliar lipids. Bacci and co-workers (5), Topp et al. (11), and Travis and Hattemer-Frey (12) have discussed the importance of this soil-air-foliage route. Bacci et al. (3, 4) have investigated the bioconcentration of organic chemical vapors in azalea leaves and shown the

# Accumulo in invertebrati terrestri

Organismi in contatto continuo con suolo e soluzione circolante

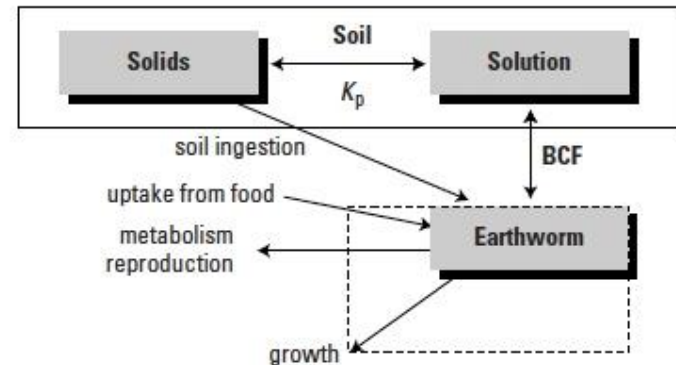


Figure 3.26. Processes affecting the concentration of xenobiotics in earthworms. Thick lines represent the equilibrium partitioning theory; thin lines represent processes that may influence the validity of this theory. From Jager [102]. Copyright ©1998. Reprinted by permission of Alliance Communications Group, Allen Press, Inc.

Table 3.7. Dietary uptake efficiencies for cadmium (Cd) in terrestrial invertebrates [109].  
With kind permission of Springer Science and Business Media.

Species	Food	Cd concentration in food ( $\mu\text{mol/g}$ )	Uptake efficiency (%)
Snail	agar	1.48	55-92
Isopod	poplar leaves	0.03-0.37	10-60
Centipedes	isopod hepatopancreas	1.21-10.2	0-7
Millipedes	maple leaves	-	8-40
Pseudoscorpion	collembolans	0.2	59
Mites	green algae	0.15	17
Insects	green algae	0.09-0.15	9
	collembolans	0.23	35

# Accumulo in mammiferi ed uccelli

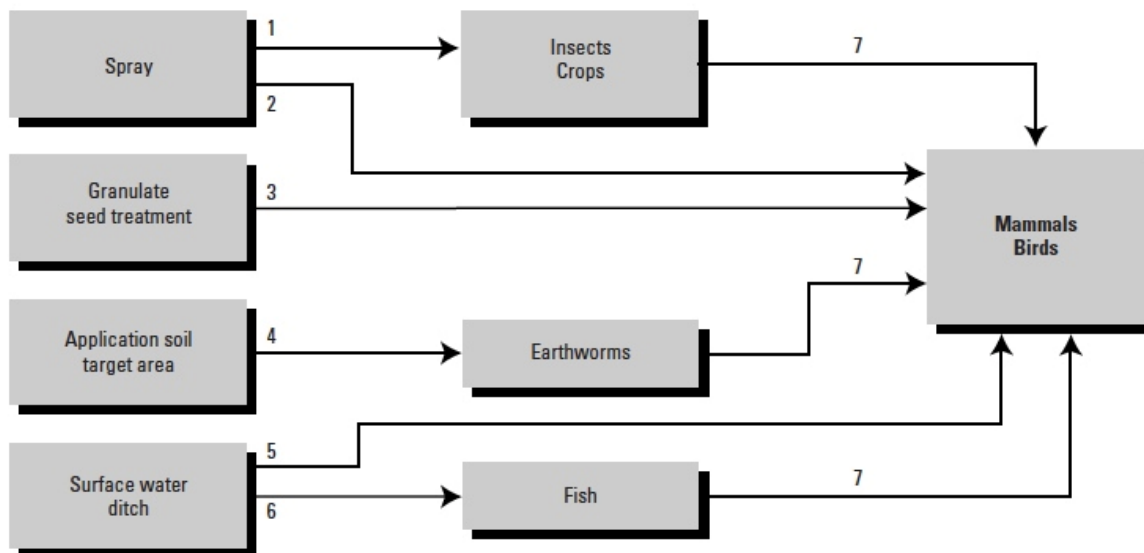


Figure 3.27. Food as a major source of contaminants for mammals and birds in a simplified food web. 1=Application of spray, 2=Drinking from leaves/crop, 3=Ingestion of granules/treated seeds, 4=Bioconcentration soil-worm, 5=Drinking from surface water, 6=Bioconcentration water-fish, 7=Consumption. From USES [113].

Table 3.8. Geometric mean cadmium and lead concentrations in liver and kidney of three small mammals in De Kempen, a highly polluted area in The Netherlands [114,115].

Species	Organ	Cadmium ( $\mu\text{g/g}$ )	Lead ( $\mu\text{g/g}$ )
<i>Talpa europaea</i>	kidney	180	48
	liver	152	13
<i>Sorex araneus</i>	kidney	127	36
	liver	155	3.1
<i>Microtus agrestis</i>	kidney	1.8	4.2
	liver	0.33	1.2

# Bioconcentration of Organics in Beef, Milk, and Vegetation

Curtis C. Travis\* and Angela D. Arms

Health and Safety Research Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831-6109

■ Biotransfer factors for organic chemicals in beef and milk were found to be directly proportional to octanol-water partition coefficients, while bioconcentration factors for vegetation were inversely proportional to the square root of octanol-water partition coefficients.

## Introduction

The food chain is the primary source of human exposure to a large class of environmental organics (1, 2). Included in this class are such chemicals as DDT, PCBs, dioxin, and most pesticides. Assessing the magnitude of human exposure to these and other such organics depends largely on the ability to predict the extent of their bioaccumulation in the aquatic and terrestrial food chains (2). The octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) has proven a valuable tool for making such predictions. It is correlated with bioconcentration factors in fish (3-5) and beef (5). The purpose of this paper is to develop correlations between  $K_{ow}$  and the bioconcentration of organics in beef, cow milk, and vegetation. Such correlations will be of value in more precisely quantifying human exposure to organics through

the terrestrial food chain (1, 6).

## Uptake of Organics in Beef, Milk, and Vegetation

The traditional measure of a chemical's potential to accumulate in an organism is the bioconcentration factor (BCF), which is defined as a chemical's concentration in an organism or tissue divided by its concentration in water (for aquatic organisms) or in food (for terrestrial organisms). However, the concept of biotransfer factor (BTF) is more useful in risk assessment, since chemical exposure to cattle and cows may occur through both food and water pathways.

The biotransfer factors for beef ( $B_b$ ) and milk ( $B_m$ ) are defined as

$$B_b = \frac{\text{concentration in beef (mg/kg)}}{\text{daily intake of organic (mg/d)}}$$

$$B_m = \frac{\text{concentration in milk (mg/kg)}}{\text{daily intake of organic (mg/d)}}$$

where measured concentrations of organics in beef or milk fat are converted to a fresh meat or whole milk basis,

Not subject to U.S. Copyright. Published 1988 by the American Chemical Society

Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. 3, 1988 271

## Conclusions

Biotransfer factors for organics in beef and milk are directly proportional to octanol-water partition coefficients, while the bioconcentration factor for an organic in vegetation is inversely proportional to the square root of the octanol-water partition coefficient. These regression equations provide a useful addition to the risk assessor's techniques for predicting a chemical's BTF in beef and milk and BCF in vegetation. Consequently, they will be of value in more precisely quantifying human exposure to organics through the terrestrial food chain.

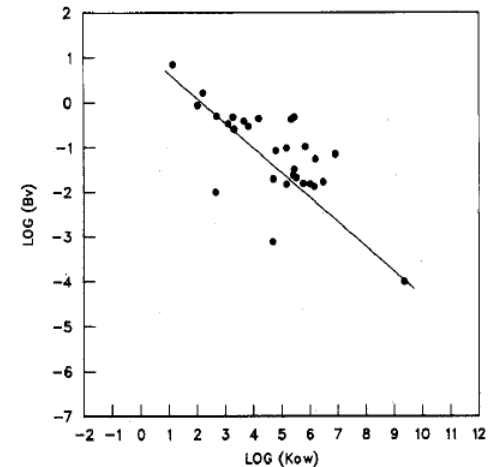
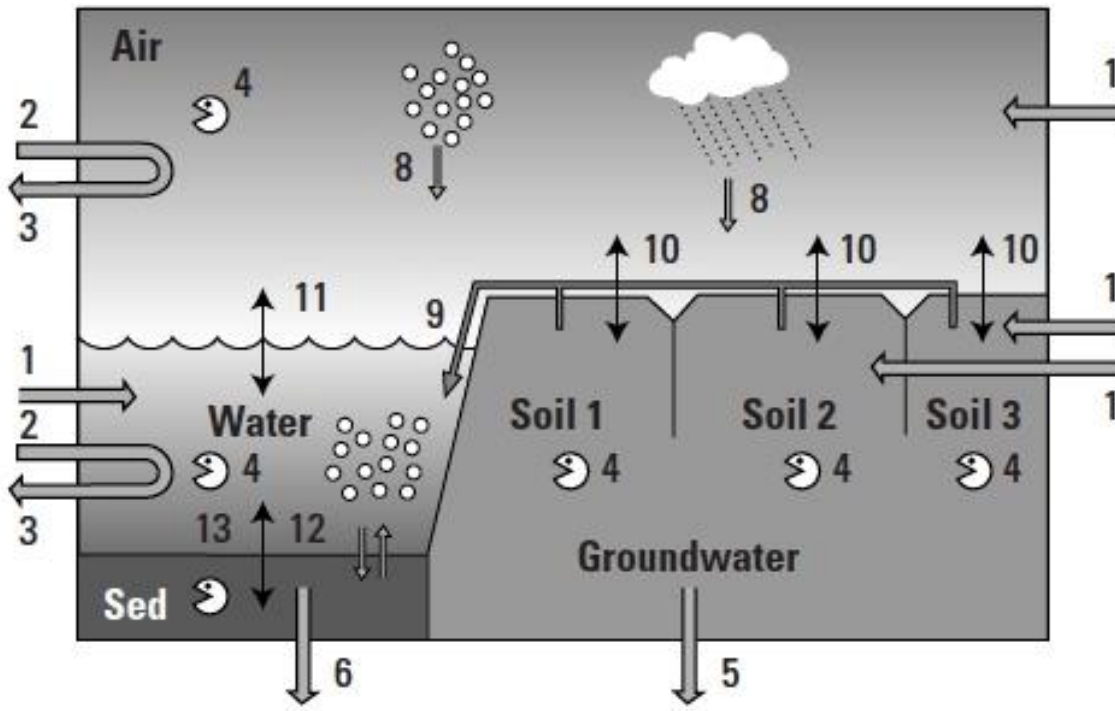


Figure 3. Relationship between bioconcentration factors in vegetation ( $B_v$ ) and octanol-water partition coefficients ( $K_{ow}$ ).

Importante MA !  
retta di regressione  
poco robusta 19



*I processi di **degradazione** abiotica e biologica*



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]



# ***Processi di degradazione abiotica***

- *Hydrolysis*: alteration of the chemical structure by direct reaction with water.
- *Oxidation*: a transformation process in which electrons are transferred from the chemical to a species accepting the electrons; the oxidant.
- *Reduction*: the reverse of oxidation; electron transfer takes place *from* a reductant to the chemical to be reduced.
- *Photochemical degradation*: transformation due *to* interaction with sunlight.

# Idrolisi

Reazione di un composto organico con acqua; tipicamente OH rimpiazza un altro gruppo aggiungendo un gruppo polare e formando prodotti più solubili dei reagenti

Aldicarb, Carbaryl

Parathion, Malathion

[http://www.alanwood.net/pesticides/summ\\_groups.html](http://www.alanwood.net/pesticides/summ_groups.html)

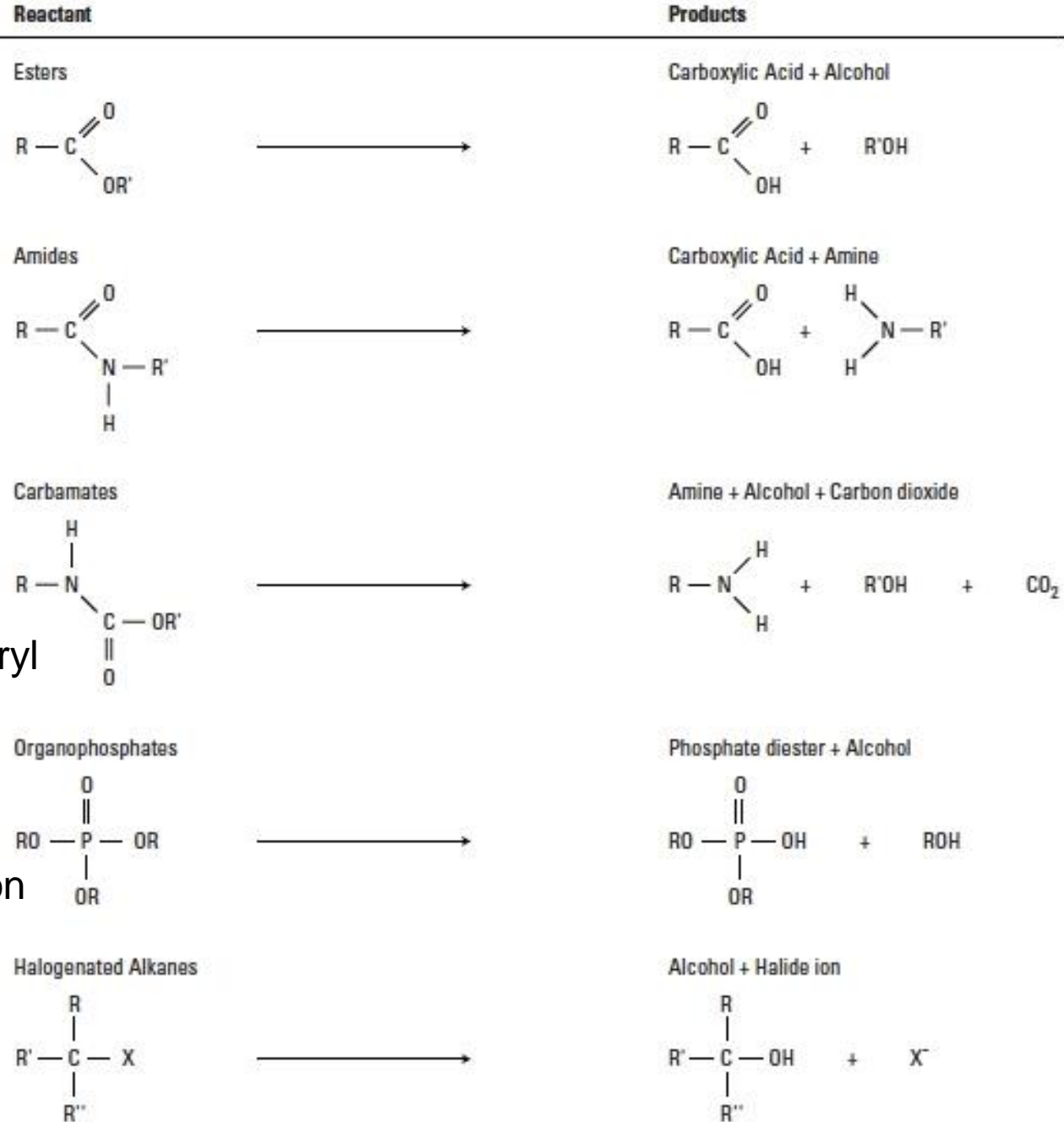


Figure 3.28. Some examples of hydrolytically unstable chemicals and the products formed by hydrolysis. (R, R', R'' represents an aromatic ring or aliphatic chain and X is a halogen atom).



# Idrolisi

Reazione di un composto organico con acqua (tipicamente OH rimpiazza un altro gruppo)

Quantitativo di composto viene introdotto in soluzione a pH costante e se ne segue la scomparsa nel tempo, che ha andamento tipicamente esponenziale

$$-dC / dt = k_h \cdot C \quad (3.59)$$

where

$dC / dt$  = the decay of the concentration of the chemical undergoing hydrolysis is as a function of time

$C$  = the chemical concentration

$k_h$  = the pseudo first-order rate constant for hydrolysis at constant pH.

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_{\text{obs}} \cdot t \quad (3.61)$$

where

$C_t$  = the concentration at time  $t$

$C_0$  = the concentration of the chemical at the beginning of the experiment

$k_{\text{obs}}$  = the observed pseudo first-order rate constant (1/s).

# Idrolisi

$$k_h = k_a \cdot [H^+] + k_b \cdot [OH^-] + k_n \quad (3.60)$$

where

- $k_a$  = second-order reaction rate constant for the acidcatalyzed process (L/(mol·s))
- $k_b$  = second-order reaction rate constant for the base-catalyzed process (L/(mol·s))
- $k_n$  = second-order reaction rate constant for the neutral hydrolysis process (1/s).

Catalisi ad opera di  $H^+$  e  $OH^-$ ,

Dipende da pH

$k_h$  contiene contributi di processi catalizzati da acidi e basi

Quantitativo di composto introdotto in soluzione a pH costante e se ne segue scomparsa nel tempo, che ha andamento tipicamente esponenziale; riportando una serie di esperimenti per diversi valori di pH si ottiene il profilo delle costanti di idrolisi in fz del pH. Es: ->

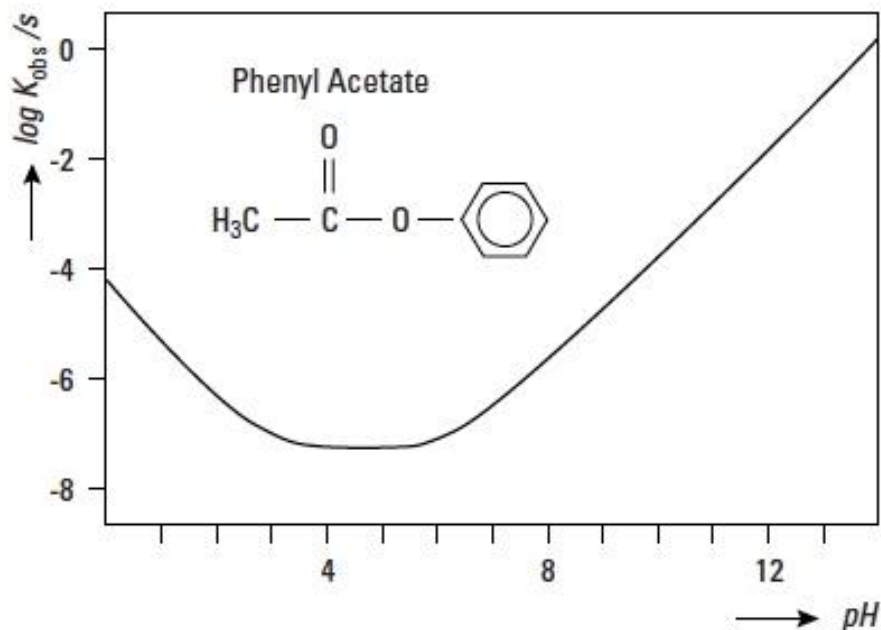


Figure 3.29. Hydrolysis pH rate profile of phenyl acetate at 25° C. Profile developed by Burns and Baughman [119] from rate constant data summarized by Mabey and Mill [120]. With

Valori numerici di  $k_a$  e  $k_b$  si ottengono dividendo  $k_{obs}$  per i valori di  $H^+$  o  $OH^-$  nelle diverse sezioni del profilo.

# Ossidazioni

Una specie con deficienza elettronica (ossidante) accetta elettroni da specie che viene ossidata.

Specie ossidanti presenti in quantità apprezzabili nell'ambiente che possono reagire con composti organici sono

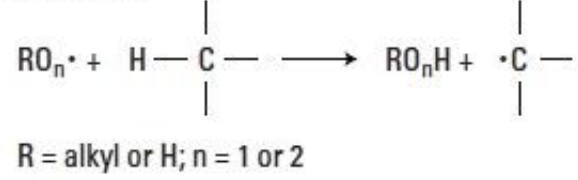
- Alkoxy radicals (RO·)
- Peroxy radicals (RO<sub>2</sub>·)
- Hydroxyl radicals (HO·)
- Singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)
- Ozone (O<sub>3</sub>)

Gli ossidanti sono in genere generati da interazioni tra molecole e radiazione solare che induce stati eccitati nelle molecole, che reagiscono con l'ossigeno e direttamente o formano radicali che reagiscono con l'ossigeno.

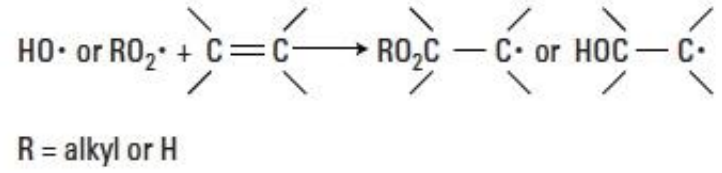
Le Ossidazioni rappresentano le trasformazioni più comuni per composti organici nella troposfera e nelle acque superficiali



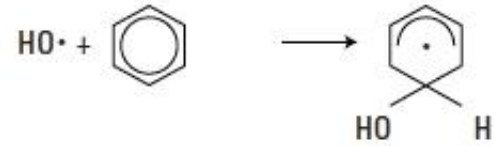
(1) H-atom transfer



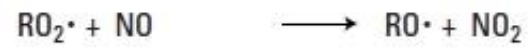
(2) Addition to double bonds



(3) HO· addition to aromatics



(4) RO<sub>2</sub>· transfer of O-atoms to certain nucleophilic species



# Ossidazioni

$$R_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot [C] \cdot [OX]$$

$R_{\text{ox}}$  = rate of oxidation of a chemical  $C$   
(mol/(L·s))

$k_{\text{ox}}$  = the specific second-order rate constant  
for oxidation at a specific temperature  
(L/(mol·s))

$[C]$  = molar concentration of the chemical  $C$

$[OX]$  = molar concentration of the oxidant.

Es. ossidazione atmosferica

Table 3.9. Half-lives (d) for tropospheric oxidation of various classes of organic compounds in the northern hemisphere.

Alkanes	1 - 10
Alcohols	1 - 3
Aromatics	1 - 10
Olefins	0.06 - 1
Halomethanes	100 - 47,000

<http://acmg.seas.harvard.edu/people/faculty/djj/book/>  
<http://acmg.seas.harvard.edu/publications/jacobbook/bookchap11.pdf>

# Riduzioni

Elettroni sono trasferiti da un donatore (riducente) a un composto che viene ridotto.

Semireazioni che portano alla riduzione di un alcano sostituito

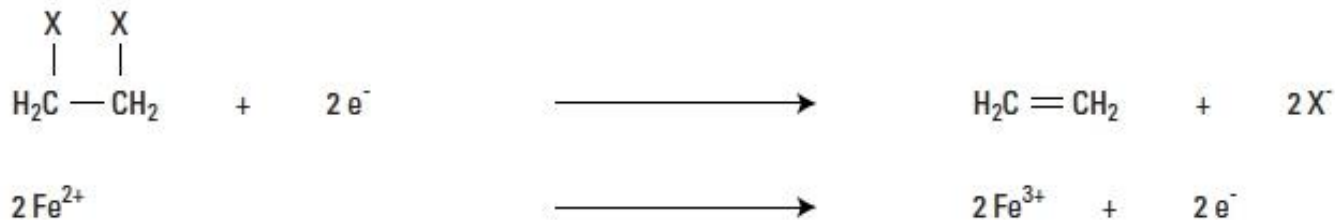


Figure 3.31. Example of a reductive transformation: electron transfer from  $\text{Fe}^{2+}$  to 1,2-dihalogen substituted ethane (X denotes a halogen atom).

Nitroaromatici, azocomposti, alifatici e aromatici alogenati (anche PCB e PCDX) possono venir ridotti in condizioni ambientali opportune (anossiche o anaerobiche, sedimenti, fanghi, suoli saturi ma anche nel tratto gastrointestinale di organismi)

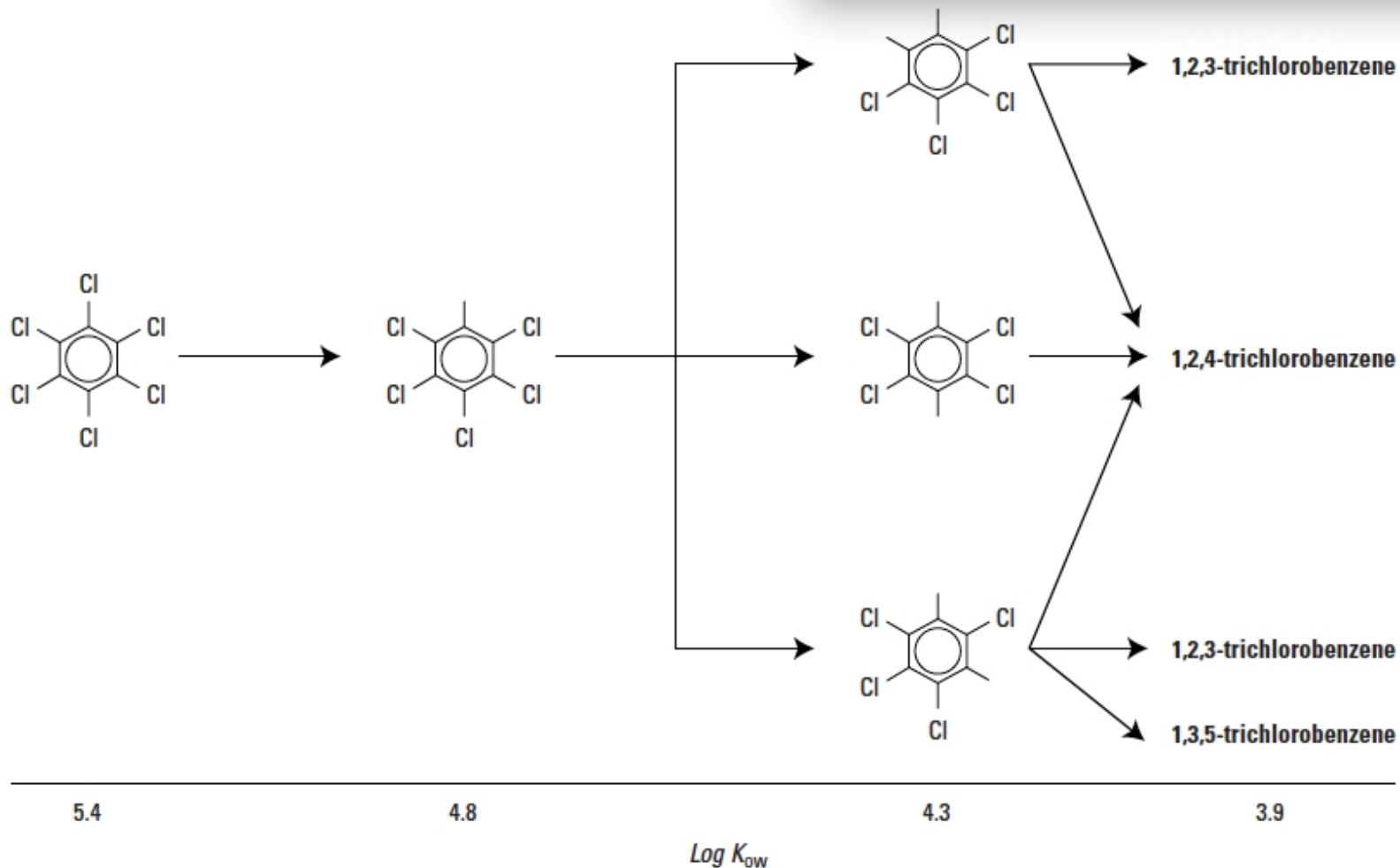


Figure 3.32. Products formed by reductive dehalogenation of hexachlorobenzene and the corresponding values of  $\log K_{ow}$

Ci son poche informazioni sulla natura dei riducenti nelle principali trasformazioni riduttive che avvengono nei sistemi ambientali, ma seguono in genere cinetiche di pseudo primo ordine



# Degradazioni fotochimiche

Interazione di molecole con luce solare può iniziare diversi processi fotolitici

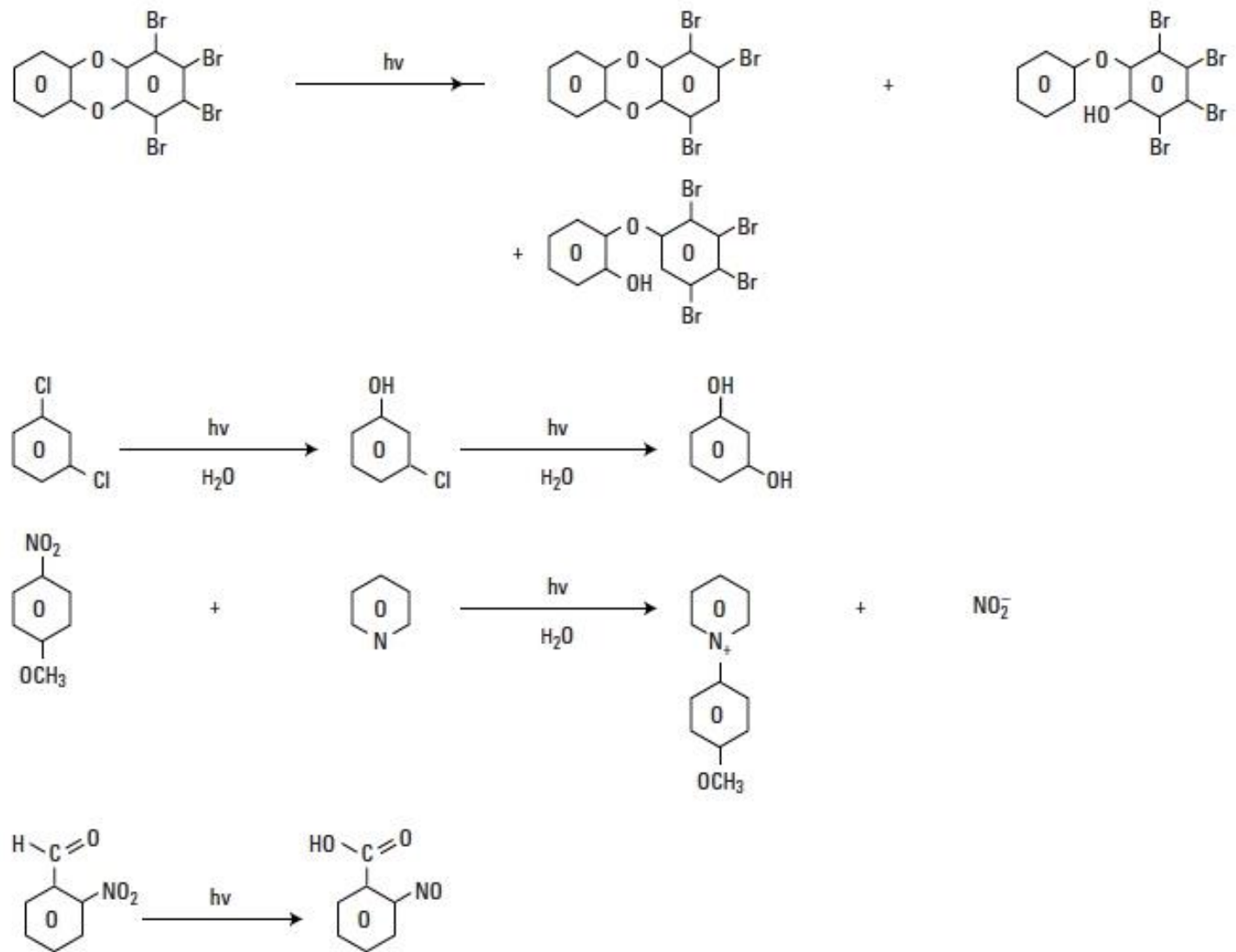


Figure 3.33. Some typical examples of photochemical transformation processes.



# Degradazioni fotochimiche

Interazione di molecole con luce solare può iniziare diversi processi fotolitici

E' necessario che la radiazione (anche UV) penetri nei sistemi acquatici ed atmosferici

Il composto può assorbire un fotone, e l'energia dev'essere trasferita ad un sito reattivo nella molecola o trasferito a un'altra molecola e si possono avere trasformazioni fotochimiche.

Non tutti i fotoni assorbiti generano reazioni fotochimiche (molecole eccitate possono generare fluorescenza e fosforescenza, calore e trasferimento di energia a altre specie chimiche).

La frazione di fotoni assorbiti che genera le reazioni desiderate è detta

Resa quantica (sempre  $< 0 = a 1$ ):

$$\Phi = \frac{\text{moles of a given species formed or transformed}}{\text{moles of photons absorbed by the system}}$$

# Degradazioni fotochimiche

Tipi di conversione fotochimica

Fotoreazione diretta, in cui la specie che reagisce assorbe direttamente fotoni

Fotolisi indiretta in cui una molecola che assorbe la radiazione elettromagnetica trasferisce l'eccesso di energia a una molecola accettrice e fa sì che questa reagisca

La fotolisi diretta può essere descritta da

$$-dC / dt = k_p \cdot I \cdot C \quad (3.64)$$

where

$k_p$  = the second-order photochemical reaction rate constant

$C$  = the concentration of the parent compound

$I$  = the light intensity.

Velocità di reazione fotochimica dipendono dall'intensità della radiazione, quindi la significatività delle fototrasformazioni cambia nello spazio e nel tempo.

Negli ambienti acquatici le specie disciolte e particellate assorbono parte importante della radiazione solare. Strati profondi ricevono solo parte dello spettro della radiazione. Molti prodotti diversi; spesso in forma più ossidata dei genitori