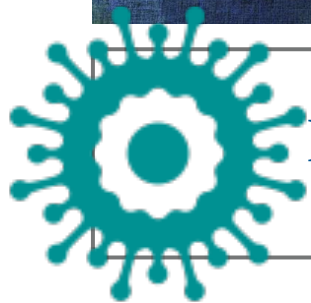


Università degli Studi di Trieste  
A.A. 2020-2021

Corso di Studio in  
SM57 - ECOLOGIA DEI  
CAMBIAMENTI GLOBALI

A scelta dello studente – I Semestre

Aula C1 -  
Edificio CLA  
M-TEAMS



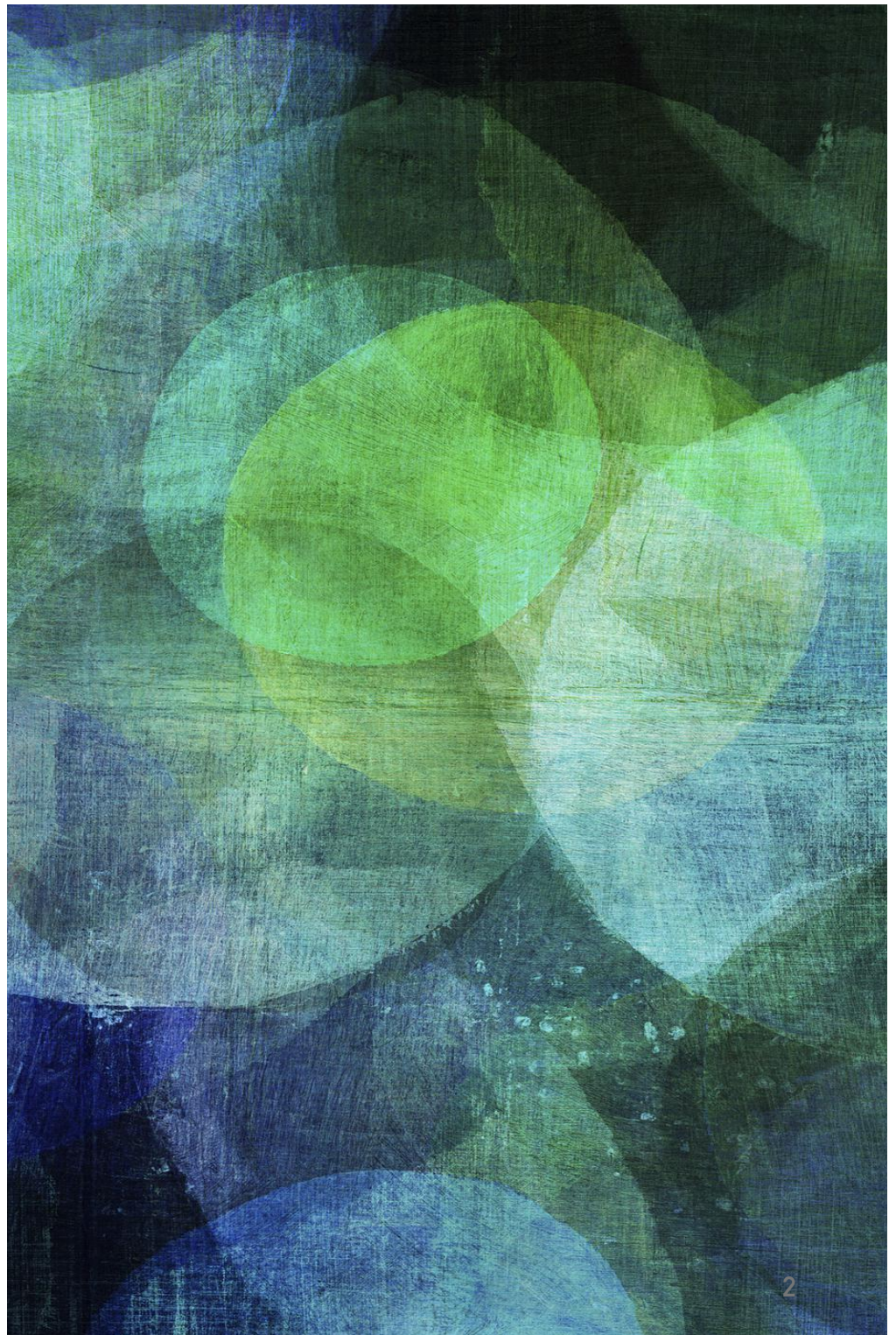
**ECOTOSSICOLOGIA**  
**Prof. Monia Renzi (BIO/07)**  
mrenzi@units.it

(\*) Il materiale didattico fornito dal docente può contenere parti o immagini soggette a copyright, la diffusione e/o riproduzione non è autorizzata.

# ESPOSIZIONE AI CONTAMINANTI E DESTINO AMBIENTALE

- ❖ Contaminazione e Inquinamento
- ❖ Origine e distribuzione
- ❖ Sostanze di interesse
  - ✓ *Nutrienti ed eutrofizzazione*
  - ✓ *Metalli e metalloidi*
  - ✓ *Composti organici*
  - ✓ *Xenobiotici ed interferenti endocrini*
  - ✓ *Contaminanti emergenti*
  - ✓ *Altri contaminanti*

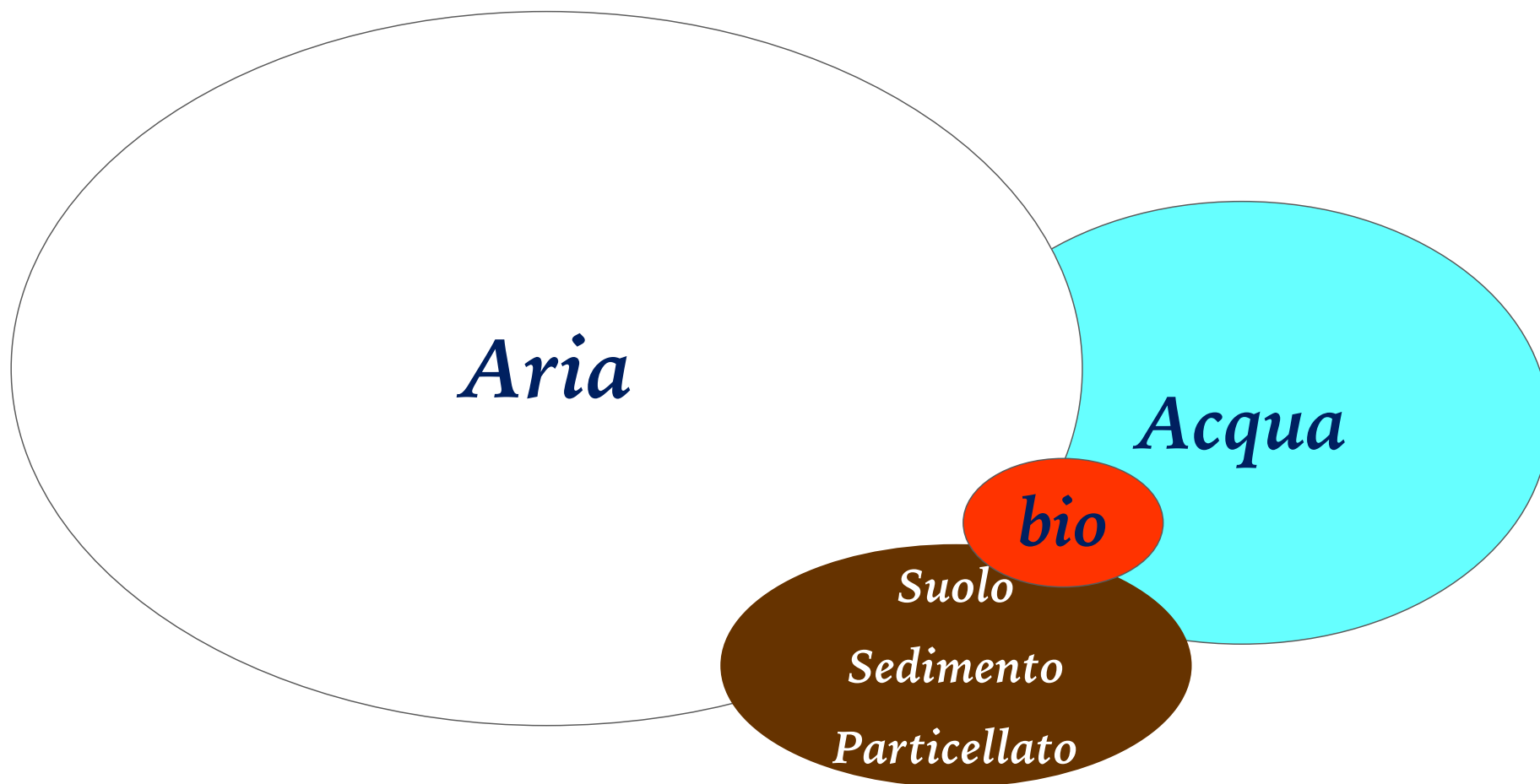
- ❖ Fattori che determinano il destino
- ❖ Coefficienti di ripartizione bifasici
- ❖ Cicli biogeochimici
- ❖ Vie di esposizione
- ❖ Persistenza e degradabilità
- ❖ Distribuzione globale
- ❖ Contaminazione aree remote



*Gli effetti, senza il controllo dell'esposizione (e quindi delle velocità di assunzione, e delle dosi), ovvero del destino dei contaminanti nei sistemi naturali, non sono cosa facile da studiare (Calamari et al., 1987).*



## I SISTEMI NATURALI SONO MULTIFASICI:



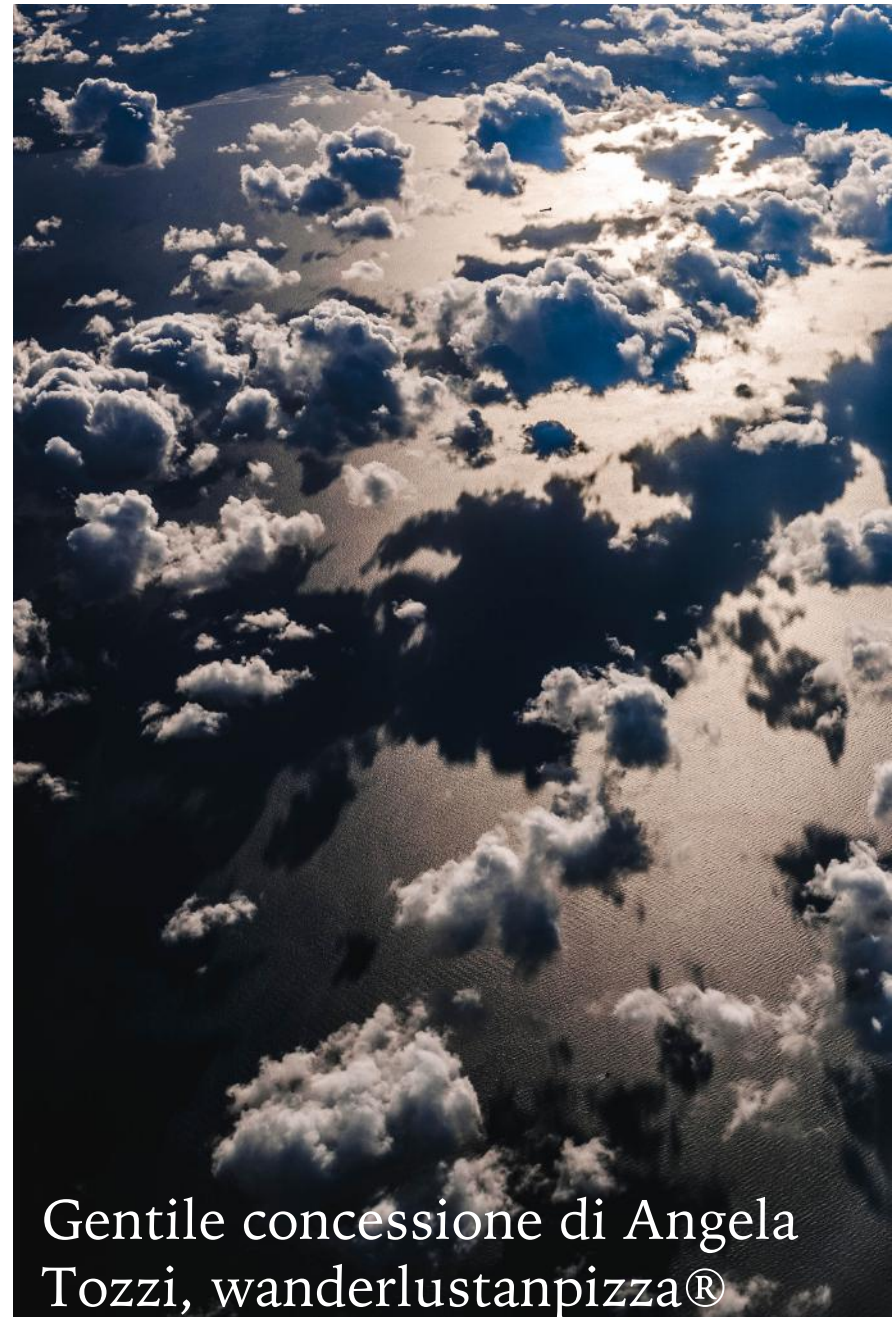
*Aria, Acqua, Suolo, Sedimento...*  
*Organismi in ogni fase abiotica...*



*Il destino dei contaminanti  
immessi in ambiente dipende  
da vari fattori*

# *Caratteristiche principali delle matrici ambientali*

**ARIA**



Gentile concessione di Angela  
Tozzi, wanderlustanpizza®

## *Caratteristiche principali delle matrici ambientali*

Matrice estremamente mobile e variabile con elevato potere di diluizione dei contaminanti immessi.

L'inquinamento atmosferico è ogni modificazione dello stato fisico, dovuta alla presenza di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le condizioni ambientali normali e tali da comprometterne la salubrità.



Gentile concessione di Angela Tozzi,  
wanderlustanpizza®

## Gli inquinanti primari

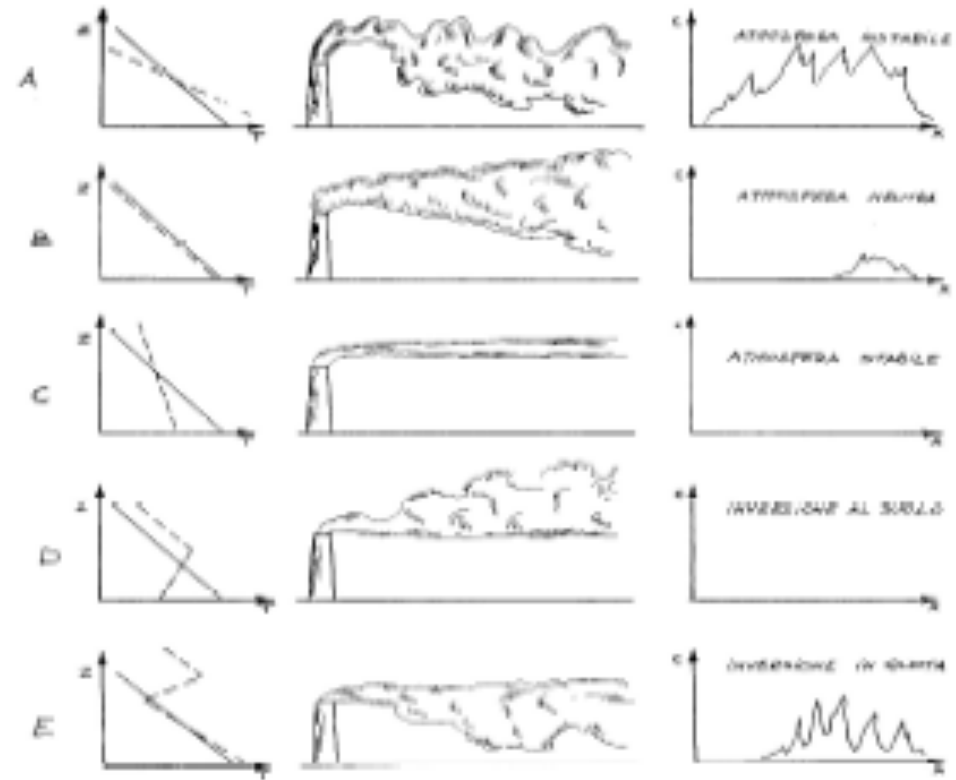
I principali inquinanti primari direttamente immessi in atmosfera a causa di attività antropiche o fenomeni naturali sono:

- il monossido di carbonio (CO),
- l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>)
- il monossido di azoto (NO),
- gli ossidi di zolfo (SO<sub>2</sub>),
- i composti organici volatili (COVNM),
- il particolato (Polveri Totali Sospese).

## Gli inquinanti secondari

I principali inquinanti secondari si formano per reazioni chimiche o fisiche degli inquinanti primari:

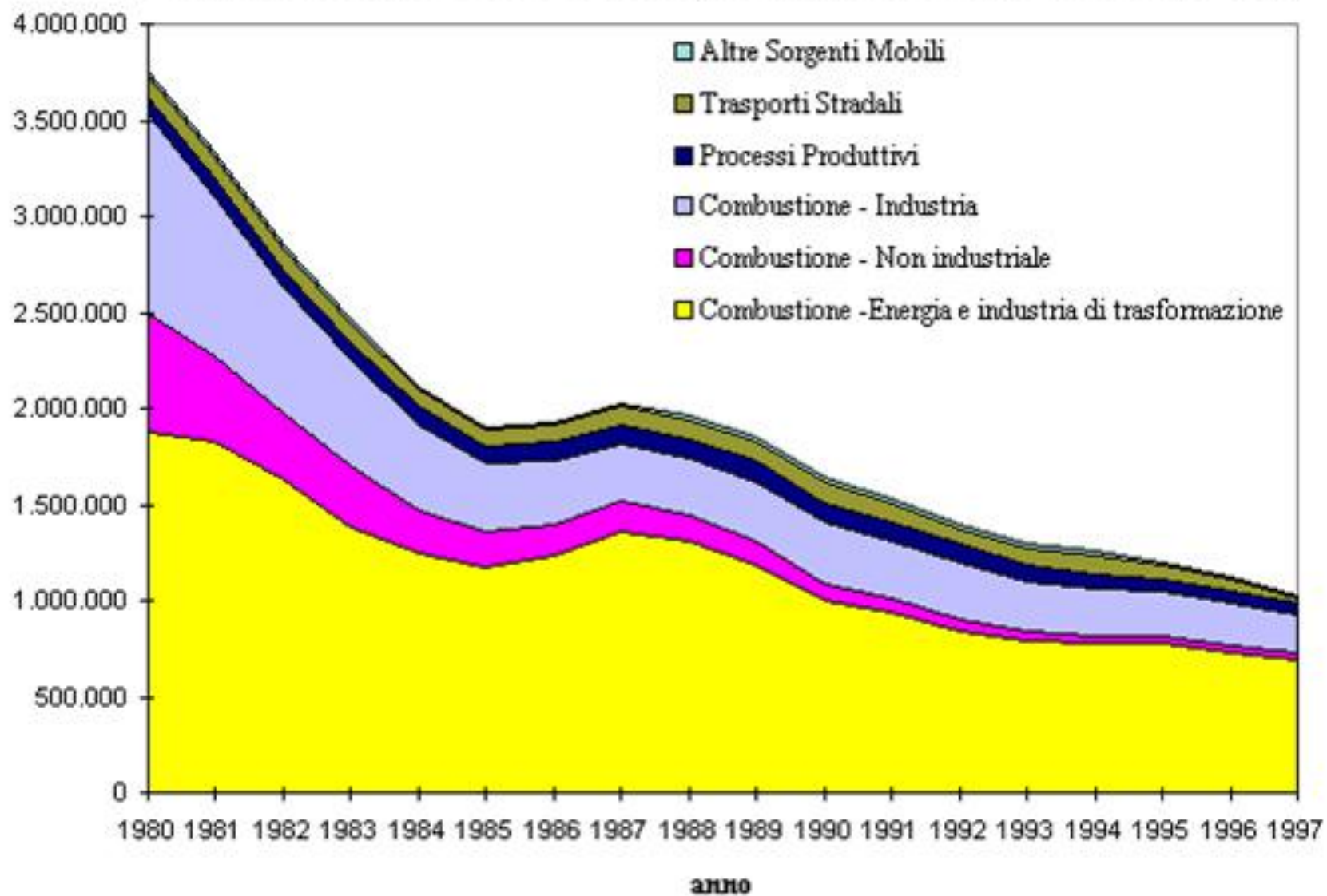
- triossido di zolfo (SO<sub>3</sub>),
- acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- biossido di azoto (NO<sub>2</sub>),
- acido nitrico (HNO<sub>3</sub>),
- ozono (O<sub>3</sub>),
- aldeidi, chetoni, acidi vari.



Le emissioni possono essere caratterizzate:

- **Per concentrazione** - Rapporto tra massa inquinante emessa e volume dell'effluente gassoso (mg/m<sup>3</sup>).
- **Per flusso di massa** - Massa di inquinante emessa per unità di tempo (g/h)
- **Per fattore di emissione** - Rapporto tra massa di inquinante emessa e unità di misura specifica di prodotto fabbricato o elaborato (es. kg/t; g/m)

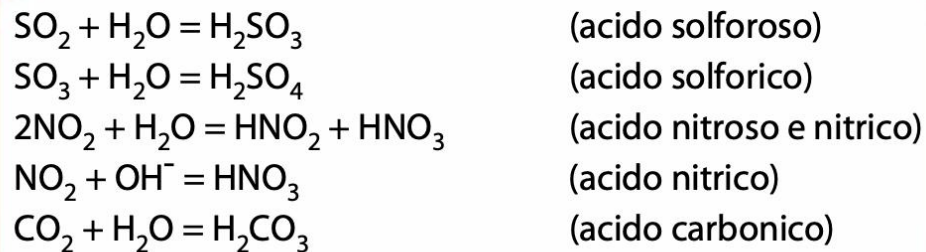
Emissioni nazionali di ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>) in Italia per macrosettore 1980-1997 (ton.)





# Gli effetti della contaminazione: le piogge acide

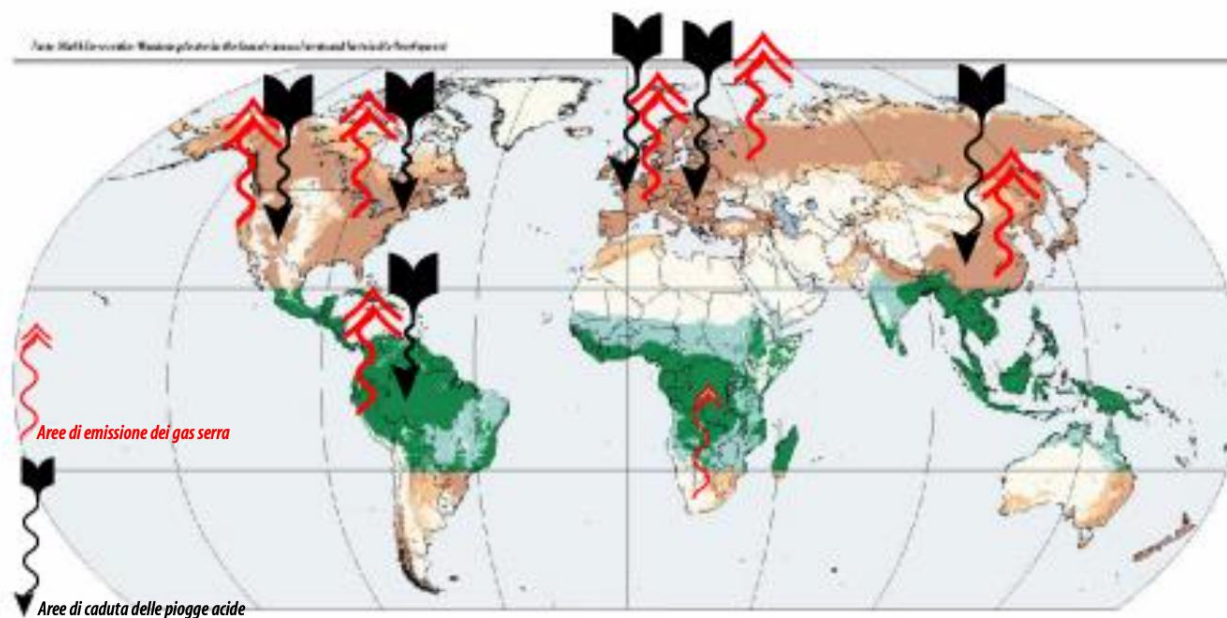
## REAZIONI CHIMICHE NELLE PIOGGE ACIDE



Elementi chimici (basi ed acidi) che si possono rilevare nelle piogge acide



## MAPPA DELLA DISTRIBUZIONE DELLE FORESTE, DELLE AREE DI EMISSIONE DEI GAS SERRA E DELLE AREE DI RICADUTA DELLE PIOGGE ACIDE



Realizzazione  
Fondazione Marittima Ammiraglio Michelagnoli Onlus - Taranto

Foto e disegni  
Archivio fotografico "Mare Nostrum" della Fondazione Michelagnoli  
Edizione anno 2004 - download: [www.fondazionemichelagnoli.it](http://www.fondazionemichelagnoli.it)

Co.N.I.S.Ma. - Consorzio Nazionale Interuniversitario di Scienze del Mare

# SUOLO



Gentile concessione di Angela Tozzi,  
wanderlustanpizza®

Il suolo è una matrice stabile. Le zone di interesse specifico possono presentarsi in condizioni naturali oppure asfaltate.

Le proprietà chimico – fisiche ed i relativi impatti sono ovviamente diversi.

In entrambi i casi esso può rappresentare una trappola per la cattura delle deposizioni atmosferiche.

La copertura asfaltata, tuttavia, può più facilmente essere dilavata dalla pioggia e può rappresentare essa stessa una fonte di impatto per cessione.



	Acque dilavate da tetti			Acque dilavate da cortili			Acque dilavate da strade		
	min	max	media	min	max	media	min	max	media
SS mg/L	3	304	29	22	490	74	49	498	92,5
COD mg/L	5	318	31	34	580	95	48	964	131
BOD <sub>5</sub> mg/L	1	27	4	9	143	17	15	141	36
HC µg/L	37	823	108	125	216	161	115	4032	508
Cd µg/L	0,1	32	1,3	0,2	1,3	0,8	0,3	1,8	0,6
Cu µg/L	3	247	37	13	50	23	27	191	61
Pb µg/L	16	2764	493	49	225	107	71	523	133
Zn µg/L	802	38061	3422	57	1359	563	246	3839	550

Gentile concessione di Angela Tozzi,  
wanderlustanpizza®

# ACQUA



## #21 La Terra paragonata alla sua quantità di acqua e aria



La contaminazione dell'acqua può essere di natura:

- fisica (temperatura, colore, torbidità);
- chimica (contenuto di sali, di gas, di prodotti chimici);
- biologica (presenza di microrganismi).

-CIVILE: deriva dagli scarichi delle città, quando l'acqua si riversa senza alcun trattamento di depurazione nei fiumi o direttamente nel mare;

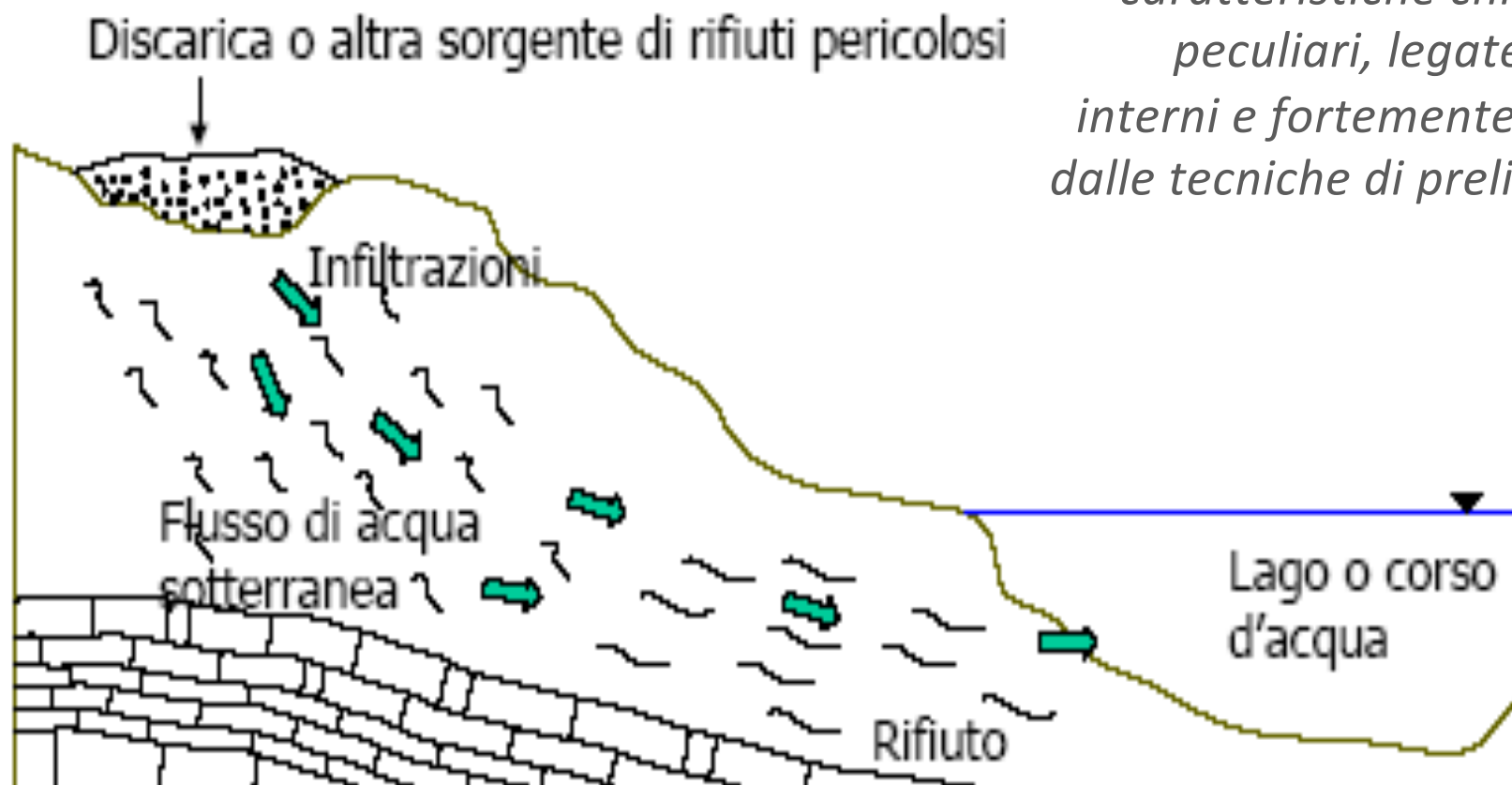
-INDUSTRIALE: formato da sostanze diverse che dipendono dalla produzione industriale;

-AGRICOLA: legato all'uso eccessivo e scorretto di fertilizzanti e pesticidi, che essendo generalmente idrosolubili, penetrano nel terreno e contaminano le falde acquifere.

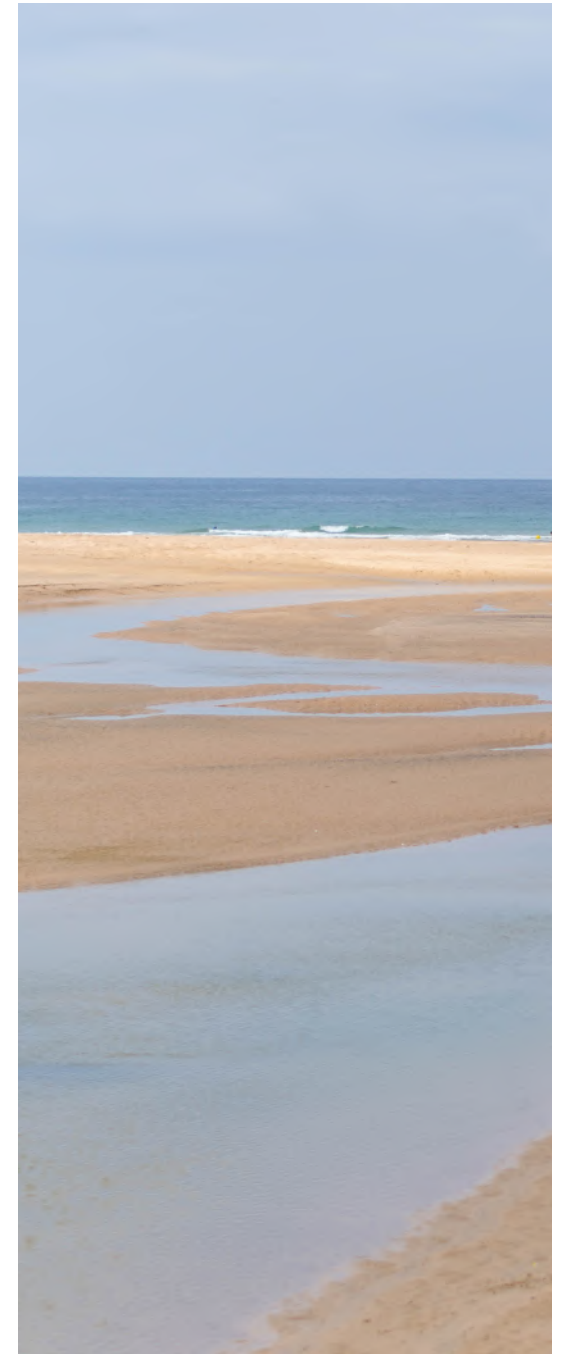
# Contaminazione dell'acqua di falda

*Fenomeno estremamente complesso.*

*L'acqua di falda presenta caratteristiche chimico – fisiche peculiari, legate agli equilibri interni e fortemente condizionate dalle tecniche di prelievo adottate.*



# *Sedimento*



## SEDIMENTI

materiale fine che ricopre i fondali di **fiumi, torrenti, laghi, bacini, baie, estuari, oceani**

composti da: **argilla, limo, sabbia, materiale organico**



erosione/disgregazione sponde



reazioni di precipitazione

- Le argille, grazie al maggior rapporto superficie/volume ed alla loro carica sono la componente sedimentaria che accumula maggiori concentrazioni di contaminanti;
- Questi possono ritornare biodisponibili in colonna d'acqua in particolari condizioni chimico-fisiche;
- Il potenziale di ossidoriduzione è l'elemento chiave per la determinazione dell'equilibrio chimico del sistema.



*Il sedimento si comporta come una vera e propria **trappola per i composti contaminanti** per la presenza di numerose sostanze in grado di complessare e chelare ioni, dipoli, dipoli indotti e sostanze idrofobe.*



## Scambiatori ionici

- ✓ Le particelle solide con dimensioni inferiori a  $0,1 \mu\text{m}$  sono in grado di comportarsi come scambiatori ionici.
- ✓ I minerali argillosi propriamente detti (montmorilloniti, vermiculiti, illiti ecc.) e l'humus **si comportano come colloidi idrofili elettronegativi.**
- ✓ Ad **alti valori di pH** si comportano come colloidi elettronegativi anche gli idrossidi di ferro (goethite, lepidocrocite) e di alluminio (gibbsite) ed i minerali argillosi del gruppo della caolinite, ma **in condizioni ordinarie questi minerali hanno una bassissima capacità di scambio cationico e si comportano come colloidi elettropositivi.**
- ✓ L'interazione fra i cationi e il complesso di scambio è rappresentata da **forze di attrazione elettrostatica**, forze che sono potenzialmente prive di specificità.
- ✓ In realtà, i cationi disciolti nella soluzione circolante sono idratati, cioè circondati da uno strato più o meno spesso di molecole d'acqua; lo spessore di questo strato e il numero di cariche elettriche del catione fanno in modo che lo scambio cationico si svolga come processo selettivo.

La capacità di scambio cationico (CSC) di uno scambiatore dipende essenzialmente dalla densità delle cariche elettriche negative di superficie.

L'origine di tali cariche è riconducibile alla presenza di:

- i) colloidi organici
- ii) minerali argillosi

► **Colloidi organici**

Le cariche negative si originano dalla dissociazione di gruppi funzionali acidi per allontanamento di uno ione idrogeno.

Sono tali i gruppi carbossilici (-COOH), in generale, e i gruppi ossidrilici (-OH) dei fenoli:

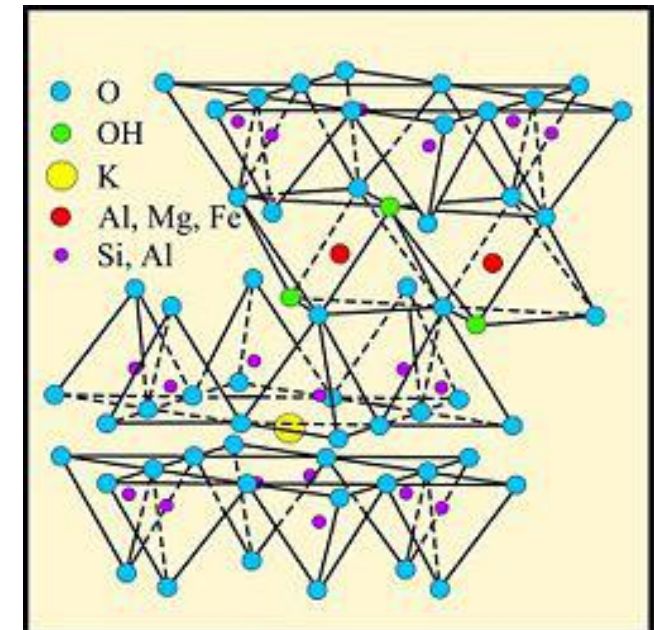
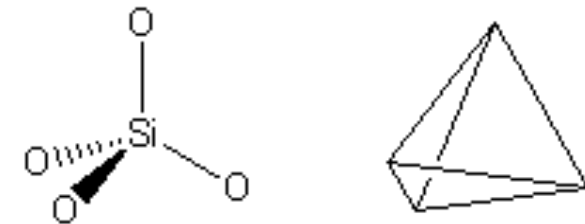
- $\text{-COOH} \rightarrow \text{-COO}^- + \text{H}^+$  (proprietà acide marcate)
- $\text{-OH} \rightarrow \text{-O}^- + \text{H}^+$

(partecipano alla formazione di cariche negative superficiali soprattutto in condizioni di pH basiche.

## ► Minerali argillosi

Le cariche negative presenti sui minerali argillosi possono avere differenti origine:

1. **Sostituzione isomorfa del silicio con l'alluminio nello strato tetraedrico.** La sostituzione di un tetraedro  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  con un tetraedro  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  genera un eccesso di carica negativa che può essere neutralizzata da sostituzioni isomorfe inverse nel piano ottaedrico, con l'adsorbimento o la fissazione di cationi metallici o con la cloritizzazione, ossia con l'alternanza di uno strato 2:1 con uno strato ottaedrico elettropositivo. In ambiente fortemente acido queste cariche sono neutralizzate da ioni idrogeno.
2. **Presenza di ioni ossidrilici sulla superficie del reticolo (detti gruppi idrossido di bordo).** L'elemento strutturale dei fillosilicati (ai quali si riconducono i minerali argillosi) è il tetraedro  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  polimerizzato con un rapporto Si:O di 1:2,5. In altri termini, tre delle cariche negative sono neutralizzate dalla condensazione del tetraedro con altri tre condividendone gli ioni ossigeno, mentre la quarta è neutralizzata dalla condensazione del piano dei tetraedri con un piano ottaedrico di brucite o di gibbsite. Ai lati dei piani tetraedrici la polimerizzazione si interrompe e in sostituzione dell'ossigeno sono presenti gruppi idrossido, i quali possono dissociarsi generando cariche elettriche negative.



La densità delle cariche elettriche negative dipende essenzialmente da due fattori:

- la natura delle cariche;
- il pH del sedimento.

In relazione alla natura delle cariche, la densità è:

1. relativamente bassa se queste sono originate prevalentemente dall'interruzione dei reticoli cristallini (es. caolinite);
2. mediamente alta se sono originate da un elevato numero di sostituzioni isomorfe silicio-alluminio (es. montmorillonite);
3. molto alta se sono originate dalla dissociazione ionica di gruppi funzionali organici (es. humus).

Ne consegue che la CSC è in genere più alta negli scambiatori organici e più bassa in quelli minerali e, nell'ambito dei colloidi minerali, più alta nei minerali argillosi ricchi di sostituzioni isomorfe (vermiculiti, montmorilloniti) e più bassa nei fillosilicati primari.

Va inoltre precisato che in ambiente acido alcuni minerali argillosi, come ad esempio le caoliniti, possono anche comportarsi come colloidi elettropositivi a causa delle proprietà spiccatamente anfotere dei gruppi idrossido e del basso grado di sostituzioni isomorfe nel reticolo cristallino.

Fra gli scambiatori minerali un comportamento particolare si riscontra nelle zeoliti, una famiglia di tettosilicati: questi minerali hanno una CSC paragonabile a quella dell'humus e derivata dalla particolare struttura e dall'elevato grado di sostituzione isomorfa fra silicio e alluminio.

## Correlazione tra pH e capacità di scambio

I colloidi elettronegativi sia organici sia minerali hanno proprietà anfotere e si comportano perciò come acidi e basi deboli.

Nelle condizioni di pH che si riscontrano in ambiente, la sostanza organica ed i minerali argillosi si comportano come acidi deboli e, quindi, come colloidi elettronegativi, mentre gli idrossidi di ferro e di alluminio si comportano come basi deboli e, quindi, come colloidi elettropositivi:



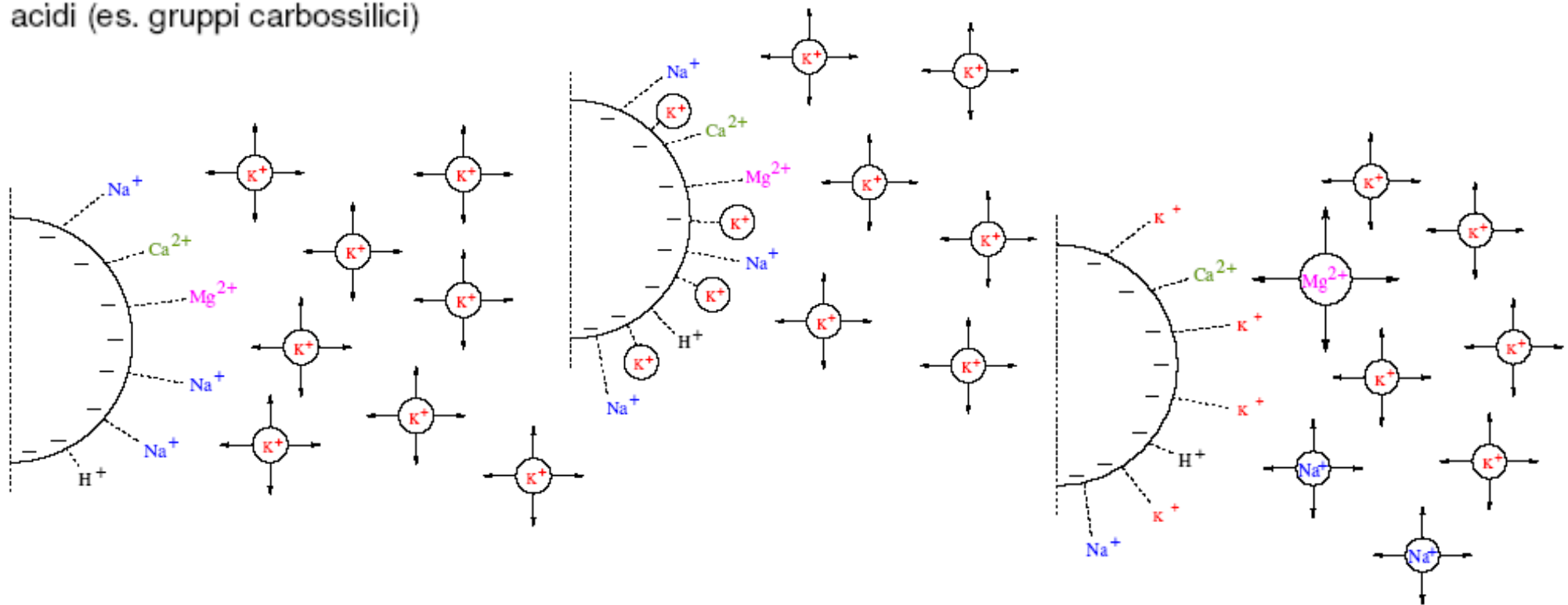
Al diminuire del pH il grado di dissociazione dei colloidi elettronegativi diminuisce, tendendo verso il punto isoelettrico, perciò la densità di carica elettrica negativa si riduce sensibilmente in ambiente acido.

Ne consegue che la CSC di un qualsiasi scambiatore diminuisce con il pH:

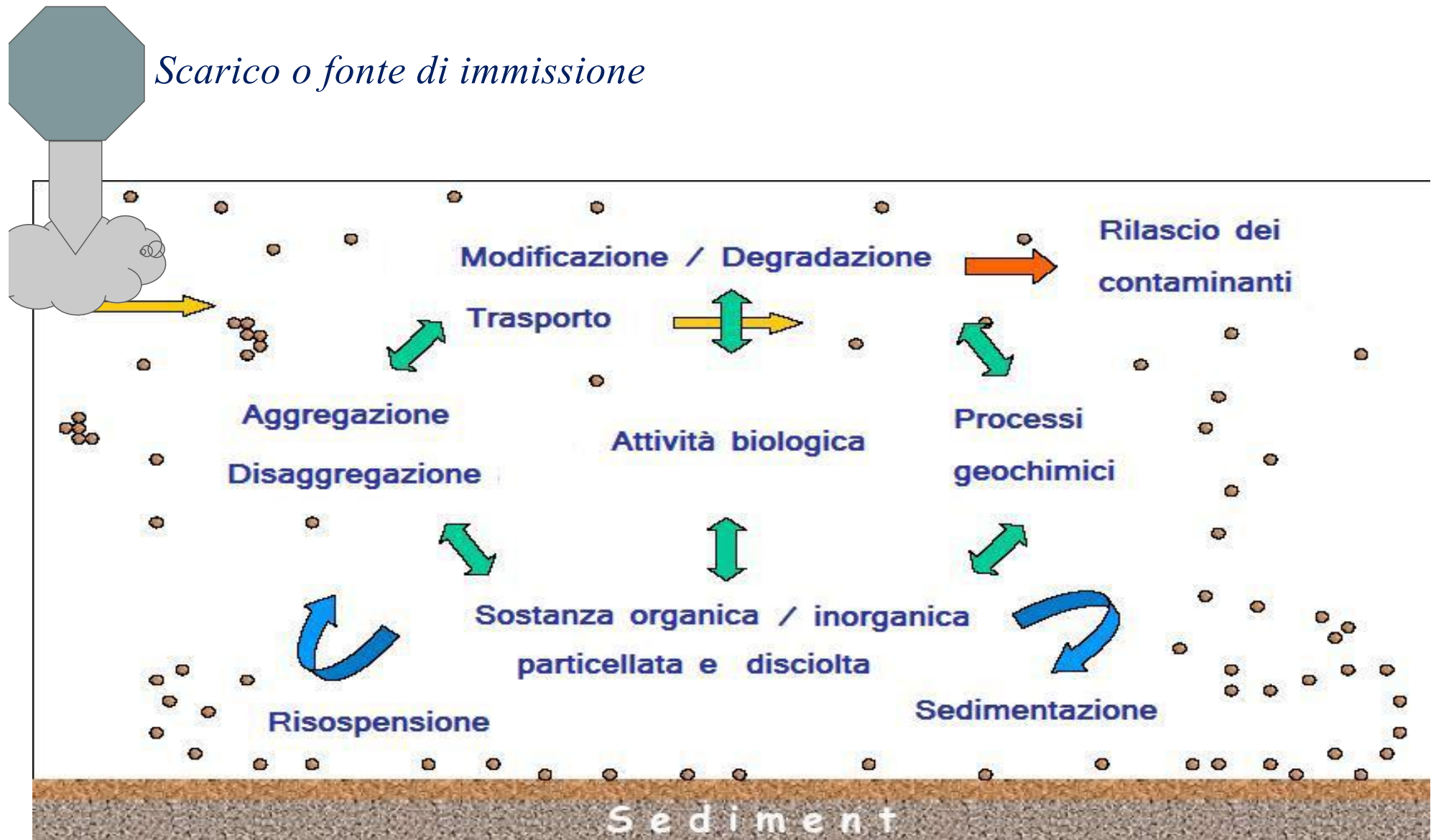


## ASSORBIMENTO CHIMICO-FISICO

- Si verificano contemporaneamente assorbimento e rilascio: **processi di scambio ionico**
- Sulla fase solida (**scambiatore**) si fissano ioni provenienti dalla soluzione o da un altro scambiatore; contemporaneamente vengono rilasciati ioni con uguale carica
- Equivalenza di carica tra ioni assorbiti e rilasciati
- Nel suolo: i minerali argillosi (colloidi carichi negativamente) hanno scorporo di carica per la sostituzione di  $\text{Si}^{4+}$  con  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$  con  $\text{Mg}^{2+}$ ) e sono efficaci scambiatori cationici
- La carica negativa nei minerali deriva anche dalla ionizzazione di gruppi acidi (es. gruppi carbossilici)



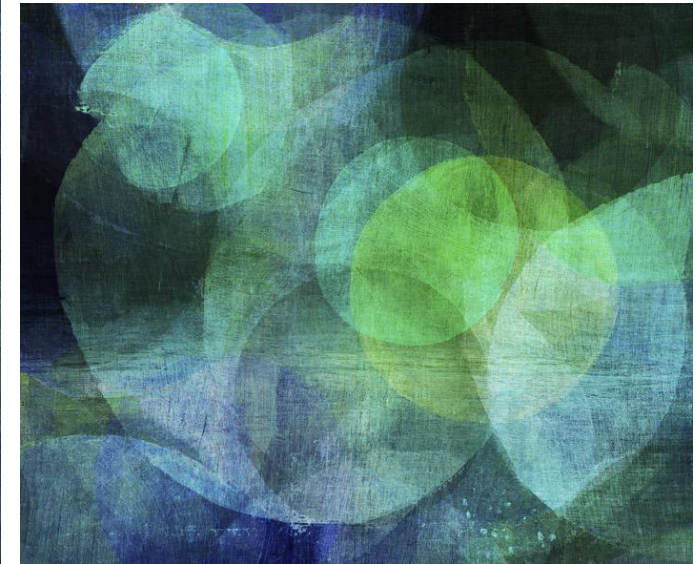
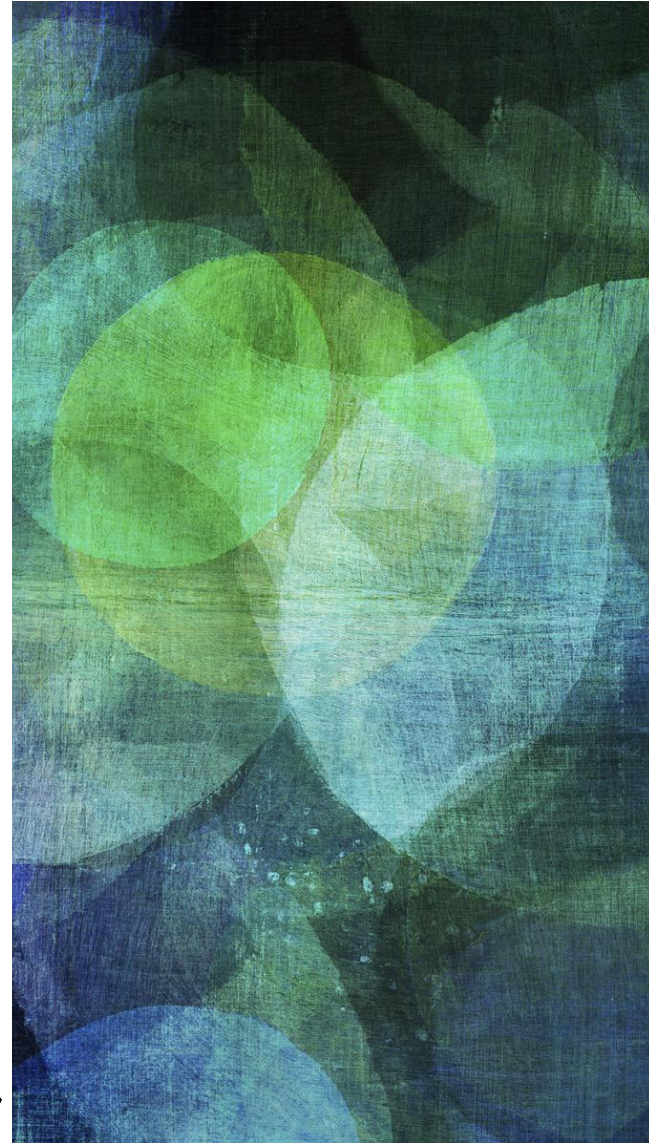
# Riepilogo delle principali dinamiche occorrenti in ambiente acquatico



# *Biota*







**DOMANDE??**

# Fattori che interferiscono con il destino ambientale

*Una volta immessi in ambiente, i contaminanti tendono a diffondere dal sito di emissione iniziale verso il comparto di accumulo.*

L'esplicarsi dell'effetto tossico di una sostanza chimica potenzialmente pericolosa è funzione di diversi fattori che dipendono:

- dalle **caratteristiche intrinseche** delle sostanze;
- dalle caratteristiche del sistema esposto sia a livello di individuo che a livello superiore di organizzazione (comunità, ecosistema);
- dalle modalità di esposizione.

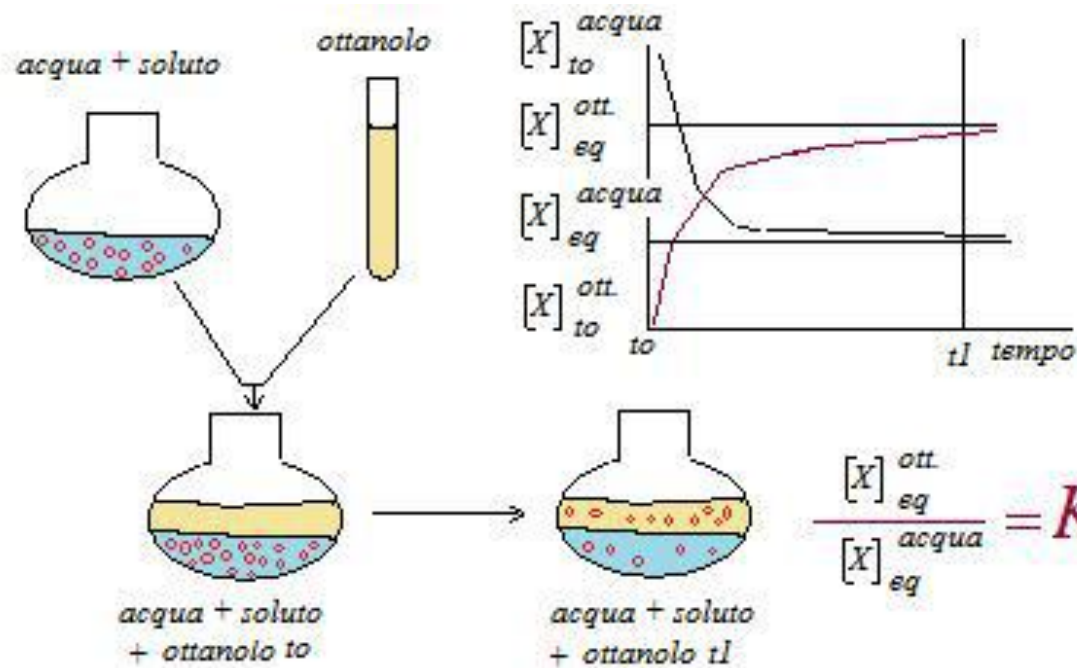
*Caratteristiche intrinseche delle molecole in grado di interferire con il loro destino ambientale:*

<i>-peso molecolare</i>	→	<i>Peso della sostanza / moli (g/mol)</i>
<i>-densità</i>	→	<i>Massa / Volume (m/V, g/cm<sup>3</sup>; N/m<sup>3</sup>)</i>
<i>-punto di fusione</i>	→	<i>Proprietà intensiva delle sostanze pure solide (T<sub>mp</sub>, ° C)</i>
<i>-punto di ebollizione</i>	→	<i>Proprietà intensiva delle sostanze pure liquide (T<sub>b</sub>, ° C)</i>
<i>-tensione di vapore (P)</i>	→	<i>Tendenza delle molecole a passare allo stato gassoso <math>P = S_A (RT)</math> in Pa</i> <i>dove <math>S_A</math> = solubilità in aria (mol/m<sup>3</sup>),</i> <i><math>R = 8,314 \text{ Pa m}^3 / (\text{mol K})</math>, <math>T =</math></i> <i>temperatura assoluta (° K)</i>
<i>-solubilità in acqua (S<sub>w</sub>)</i>	→	<i>Massa espressa in g che una data temperatura si scioglie in 100 g di acqua formando una soluzione satura (g/100gH<sub>2</sub>O, ° C)</i>
<i>-lipofilicità</i>	→	<i>Tendenza delle molecole a solubilizzare e diffondere nei lipidi (g/100g lipide)</i>

# Meccanismo di distribuzione in ambiente: coefficienti di ripartizione

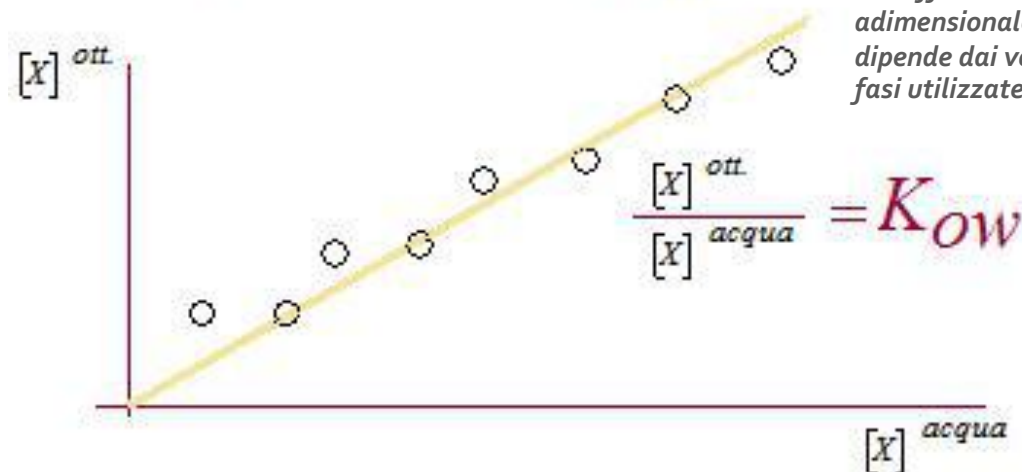
Le molecole introdotte in ambiente tenderanno a muoversi dal punto di immissione verso il comparto di accumulo in relazione alla loro affinità con le matrici ambientali determinata dalle proprietà chimico-fisiche delle molecole disperse.

**Uno dei maggiori determinati il destino ambientale è il coefficiente di ripartizione**



$$\frac{[X]_{eq}^{ott.}}{[X]_{eq}^{acqua}} = K_{ow}$$

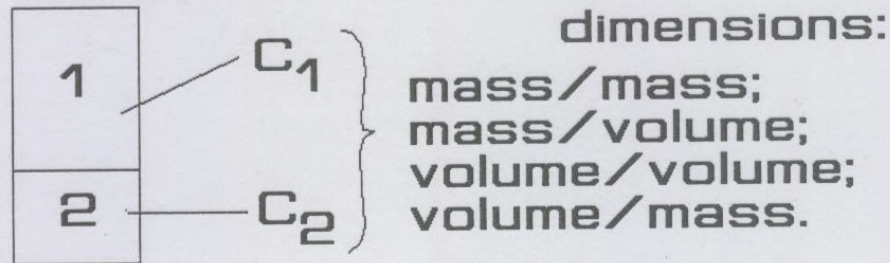
Il coefficiente di ripartizione è adimensionale e costante e non dipende dai volumi relativi delle fasi utilizzate



$$\frac{[X]^{ott.}}{[X]^{acqua}} = K_{ow}$$

EQUILIBRIUM:  $C_1/C_2 = K_{12}$

$K =$  ~~partition~~ partition coefficient  
 $C =$  concentration of the chemical



$K$  may be dimensionless or not

when

$$C_1/C_2 = \frac{\text{mass/mass}}{\text{mass/mass}} \quad \text{(a)}$$

or

$$C_1/C_2 = \frac{\text{mass/vol.}}{\text{mass/vol.}} \quad \text{(b)}$$

$K_{12}$  is dimensionless, but with a different physical meaning:

- a) a mass of chemical partitioning between two masses
- b) a mass of chemical partitioning between two volumes

**All'equilibrio:**

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

Possibilmente **ADIMENSIONALE**

**ma con MEMORIA  
della sua origine!**

## Coefficienti di ripartizione

*I coefficienti di ripartizione per sistemi bifasici sono ampiamente disponibili dalla letteratura per un gran numero di molecole*

*Nel caso delle sostanze apolari, diversi suoli e sedimenti normalizzati in base al contenuto in carbonio organico (OC) possono mostrare valori di  $K_p$  simili da cui*

$$S_{oc} = K_{oc}C$$

*Dove  $S_{oc}$  è la concentrazione della sostanza nel OC e  $K_{oc}$  è il coefficiente di adsorbimento relazionato al  $K_p$  come segue:  
 $K_{oc} = K_p/F_{oc}$  ( $F_{oc}$ =frazione di OC nel suolo)*

### Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua ( $K_{ow}$ )

*È considerato il miglior descrittore delle caratteristiche idrofobiche delle molecole*

*È correlato strettamente al coefficiente di adsorbimento su carbonio organico ( $K_{oc}$ ) che si impiega per la misura dell'affinità di sostanze apolari con suolo e sedimento*

### Coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua ( $K_{oc}$ )

*È espresso dall'Isoterma di Freundlich*

$$\frac{x}{m} = kC^{1/n}$$

*Dove  $x/m$  rappresenta la concentrazione adsorbita espressa in unità di massa/massa (mg/kg),  $C$  è la concentrazione all'equilibrio nella fase liquida, espressa in massa/volume (mg/L),  $k$  ed  $n$  sono costanti correlate all'energia di legame ed alla natura del processo di adsorbimento.*

*A basse concentrazioni di sostanze adsorbibili l'isoterma è lineare e reversibile ed assume la forma  $S = K_pC$*

*Dove  $S = x/m$ ,  $C$  è la sua concentrazione nella fase acquosa e  $K_p$  è il coefficiente di ripartizione ( $K_p$  ha dimensioni mL/g che devono essere eliminate moltiplicando il coefficiente per la densità del suolo da cui è stato tratto)*

## Coefficienti di ripartizione

!!! ATTENZIONE !!!

Spesso si è portati a credere che sostanze con bassa tensione di vapore (non volatili) mostrino basso  $K_{aw}$ .

Questo non è necessariamente vero perché esse possono mostrare una solubilità bassissima in acqua per cui la ripartizione in aria può comunque essere elevata.

### Costante di Henry (H)

Rapporto tra la pressione parziale del soluto in aria e la sua concentrazione in acqua raggiunto l'equilibrio (dimensioni Pa m<sup>3</sup>/mol, atm L/mg)

### Coefficiente di ripartizione aria/acqua ( $K_{aw}$ )

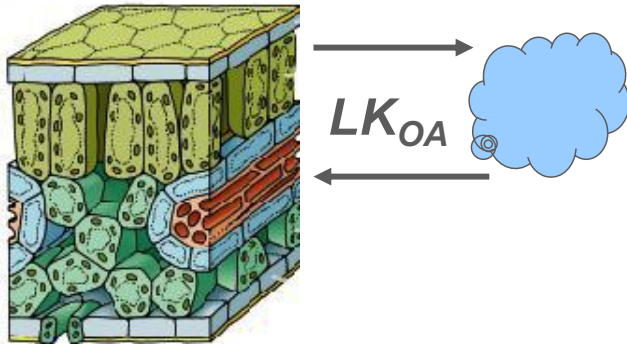
Rapporto all'equilibrio tra le concentrazioni del soluto in aria ed in acqua  $K_{aw} = S_A/S_w$

dove:  $S_A$  e  $S_w$  sono le solubilità in aria ed acqua (mol/m<sup>3</sup>). La solubilità in aria ad una data temperatura si ricava:  $S_A = P/RT$  dove  $P$  = tensione di vapore (Pa),  $T$  = temperatura assoluta (K),  $R$  = costante dei gas (8,314 Pa m<sup>3</sup>/ (mol K)).

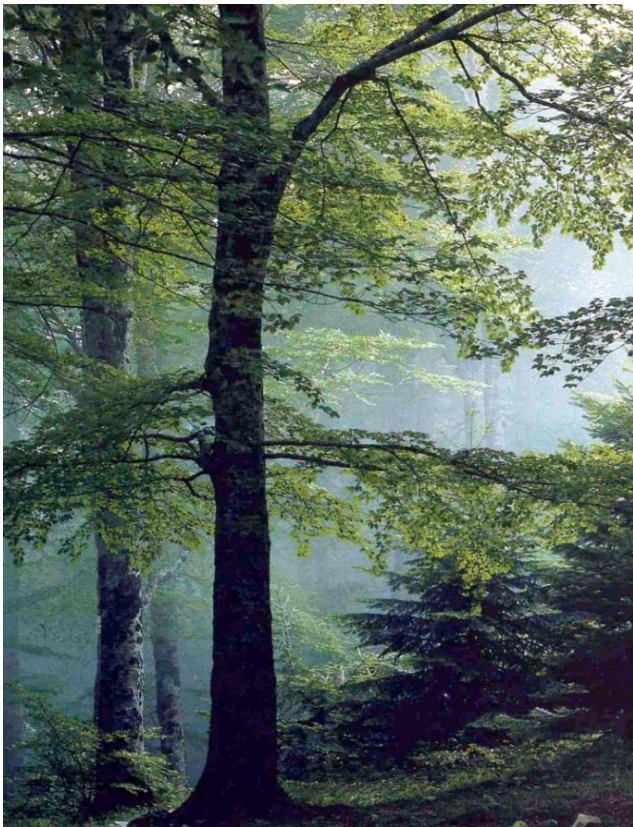
Il  $K_{aw}$  è pertanto ricavabile dalla legge di Henry mediante il fattore di conversione  $K_{aw} = H / RT$

Il principale vantaggio dell'impiego dell' $K_{aw}$  risiede nel fatto che è un coefficiente adimensionale e non varia in funzione delle unità di misura adottate.

## Coefficienti di ripartizione



Metodo d'azione dei contaminanti ambientali



### Coefficiente di ripartizione ottanolo/aria ( $K_{OA}$ )

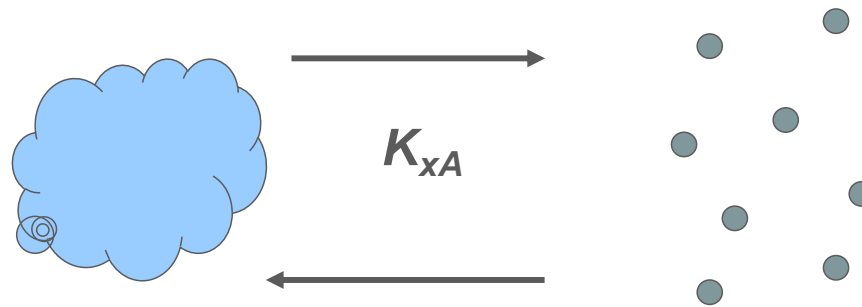
È stato introdotto di recente per le applicazioni nello studio della ripartizione delle molecole contaminanti foglia/aria

Il coefficiente è definito sulla base dei precedenti come:

$$K_{OA} = K_{OW}/K_{AW} = C_o/C_A$$

Il fattore di bioconcentrazione foglia/aria  $BCF_v$  è ricavato dalla relazione:  $BCF_v = LK_{OA}$

Dove  $L$  indica la frazione lipidica della foglia.



## Coefficiente di ripartizione aerosol/aria ( $K_{xA}$ )

In aria alcune sostanze si associano al particolato mentre altre preferiscono la fase di vapore.

In aria sono presenti particelle sospese di diversa origine e dimensione. Tutte sono caratterizzate da elevata superficie specifica (superficie per unità di volume) alla quale corrisponde una buona capacità adsorbente.

Molti contaminanti si trovano in forma di vapore in atmosfera ma si associano al particolato sospeso in troposfera per via delle basse temperature per poi tornare in forma di vapore in prossimità del suolo.

$$K_{xA} = (6 \times 10^6) / P_L$$



Per comprendere il destino ambientale di una molecola nell'ambiente occorre classificarla in opportune categorie

### Molecole di Tipo 1

Sono molecole che si ripartiscono in tutte le fasi ambientali.

### Molecole di Tipo 2

Sono molecole che non si ripartiscono in modo apprezzabile in aria. Sono sostanze non volatili la cui tensione di vapore è minore di  $10^{-7}$  Pa o nulla come i metalli.

### Molecole di Tipo 3

Comprende sostanze insolubili ma dotate di una certa volatilità. Hanno una solubilità minore di  $10^{-6}$  mg/L.

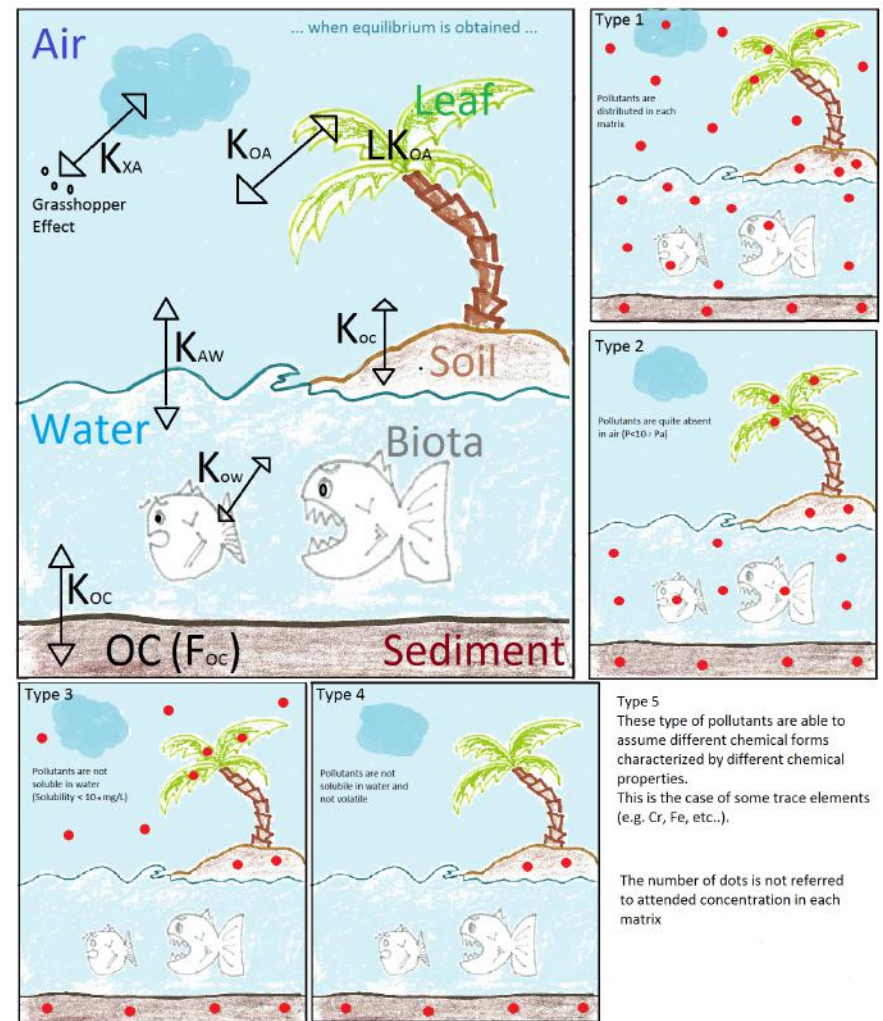
Sono sostanze idrofobe per le quali i coefficienti di ripartizione devono essere misurati sperimentalmente e devono essere riferiti alla fase aerea.

### Molecole di Tipo 4

Sono non volatili ed insolubili. Possono essere considerate inerti dal punto di vista ambientale.

### Molecole di Tipo 5

Sono molecole capaci di speciazione chimica, ossia presentano diverse specie chimiche inter-convertibili.



OC = concentration of organic carbon in soil or sediment;  
 $S_{OC}$  = concentration of polluting substance in the OC fraction ( $S_{OC} = K_{OC}C_W$ );  
 $K_{OC}$  = Organic Carbon - Water distribution coefficient;  
 $K_{OW}$  = Octanol - Water distribution coefficient;  
 $F_{OC}$  = fraction of Organic Carbon in soil or sediment;  
 $C_W$  = concentration in Water  
 $K_{AW}$  = Air - Water distribution coefficient ( $K_{AW} = H / RT$ );  
 $S_W$  = Solubility in Water;  
 $S_A$  = Solubility in Air;  
 $H$  = Henry constant;  
 $T$  = temperature (K);  
 $R$  = gas constant ( $8.314 \text{ Pa m}^3 / (\text{mol K})$ );  
 $K_{OA}$  = Octanol - Air distribution coefficient ( $K_{OA} = K_{OW} / K_{AW}$ );  
 $K_{XA}$  = Aerosol - Air distribution coefficient ( $K_{XA} = (6 \times 10^6) / P_L$ )

Una sostanza è detta:

IDROFOBA se  $K_{ow} > 1000 \rightarrow \text{Log } K_{ow} > 3$

IDROFILA se  $K_{aw} (20^\circ\text{C}) < 10^{-7}$

Non polare  $\rightarrow K_{sw} = K_{oc}; K_{fw} = K_{oc}$

Polare  $\rightarrow K_{sw} = K_{mw}; K_{fw}$  da determinare sperimentalmente

$K_{LA}$  per nonpolari, non reattive, non mobili  $\rightarrow K_{ow}/K_{AW} = KOA$

## Composti non polari

$$K_{OC} = 0.41 K_{OW}$$

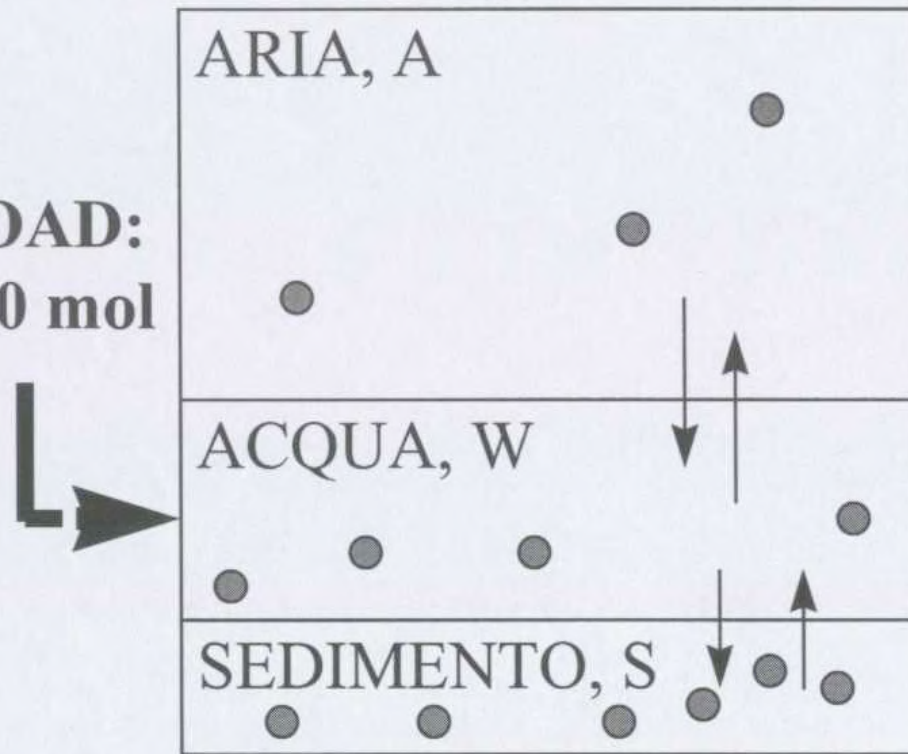
---

$$BCF = K_{FW} = 0,048 K_{OW}$$

---

Che fine faranno 100 mol di un contaminante immessi qui sotto?

LOAD:  
100 mol



Se assumiamo che il sistema sia in condizioni di EQUILIBRIO:

$$C_A = C_W \times K_{AW}$$

$$C_S = C_W \times K_{SW}$$

$$100 \text{ mol} = Q_A + Q_W + Q_S$$

$$Q_A = C_A \times V_A$$

$$Q_W = C_W \times V_W$$

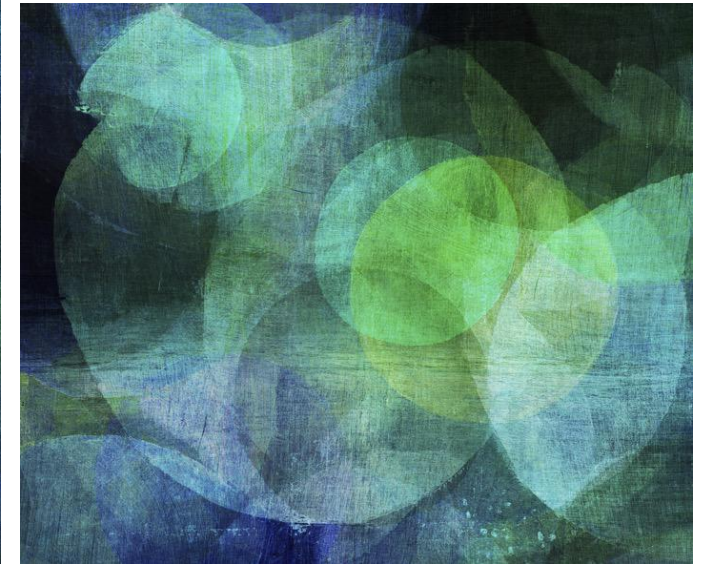
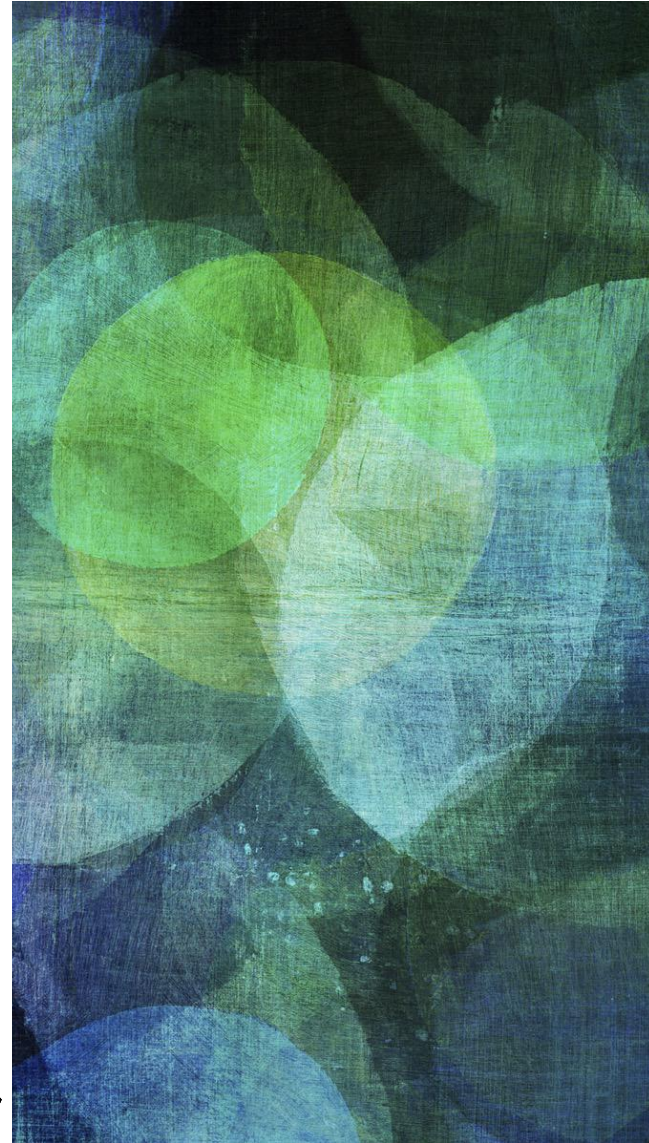
$$Q_S = C_S \times V_S$$

Se sono noti i **volumi** dei comparti,  $K_{AW}$  e  $K_{SW}$  si avrà:

$$100 = C_A \times V_A + C_W \times V_W + C_S \times V_S =$$

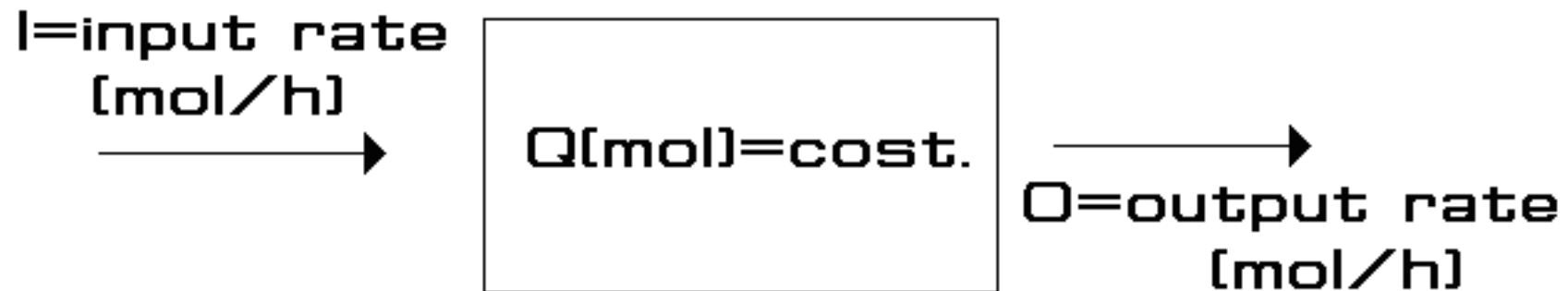
$$= C_W \times K_{AW} \times V_A + C_W \times V_W + C_W \times K_{SW} \times V_S$$

Risolvendo per  $C_W$  si otterranno le **concentrazioni** e le **masse** del contaminante nei tre comparti.



**DOMANDE??**

*La persistenza non è una proprietà delle sostanze, dipende dalla capacità di scambio del sistema (Bacci, 1994).*



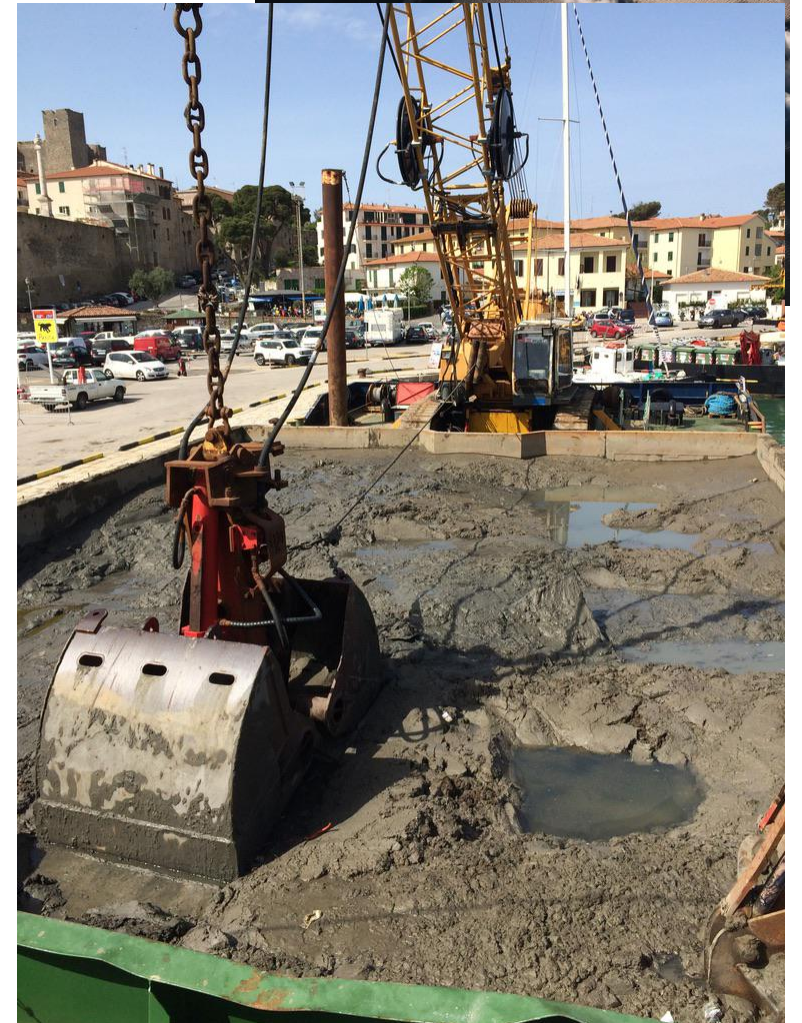
steady-state:  $I/Q = O/Q = k_A$

persistence:  $T = 1/k_A$

**Aria: turnover molto alto**

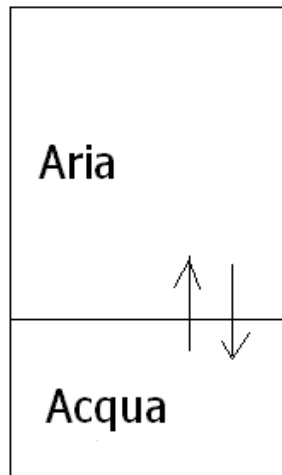


**Acqua: turnover alto**



**Solo, sedimento:  
turnover quasi nullo**

Equilibrio? In Natura non esiste!! Ma ....



$K_{AW}$  guida gli scambi  
aria/acqua

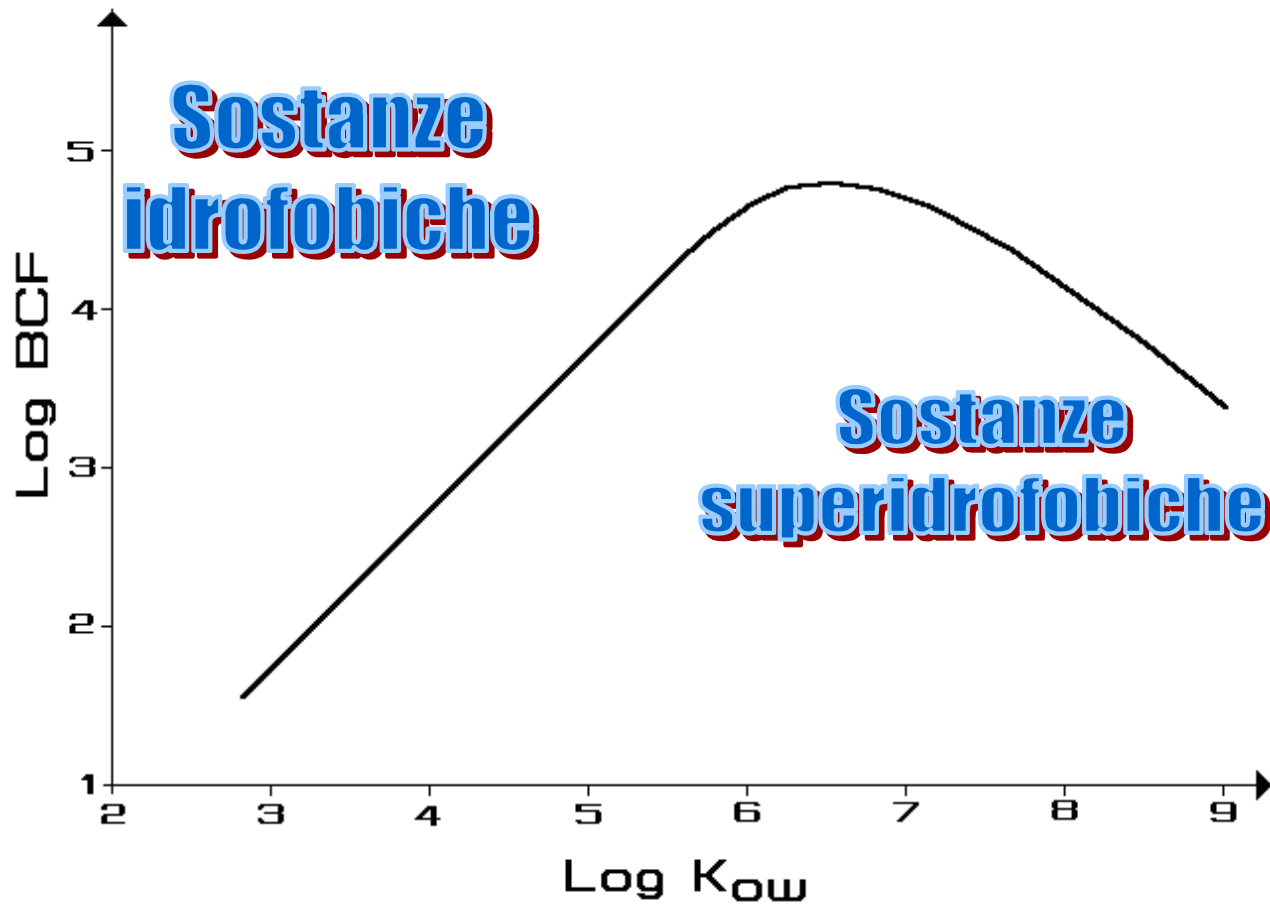
$$\frac{C_{Aria}}{C_{Acqua}} = K_{AW}$$

Sistema chiuso



**Lo "spostamento dall'equilibrio"  
è il motore che governa  
gli scambi**

Se l'equilibrio Aria/Acqua del Cloroformio si raggiunge (a 20°C) quando  $C_A$  è 1/1000 di  $C_W$ , se  $C_A$  è 1/100 di  $C_W$  il cloroformio darà un trasferimento NETTO nella direzione ACQUA - ARIA

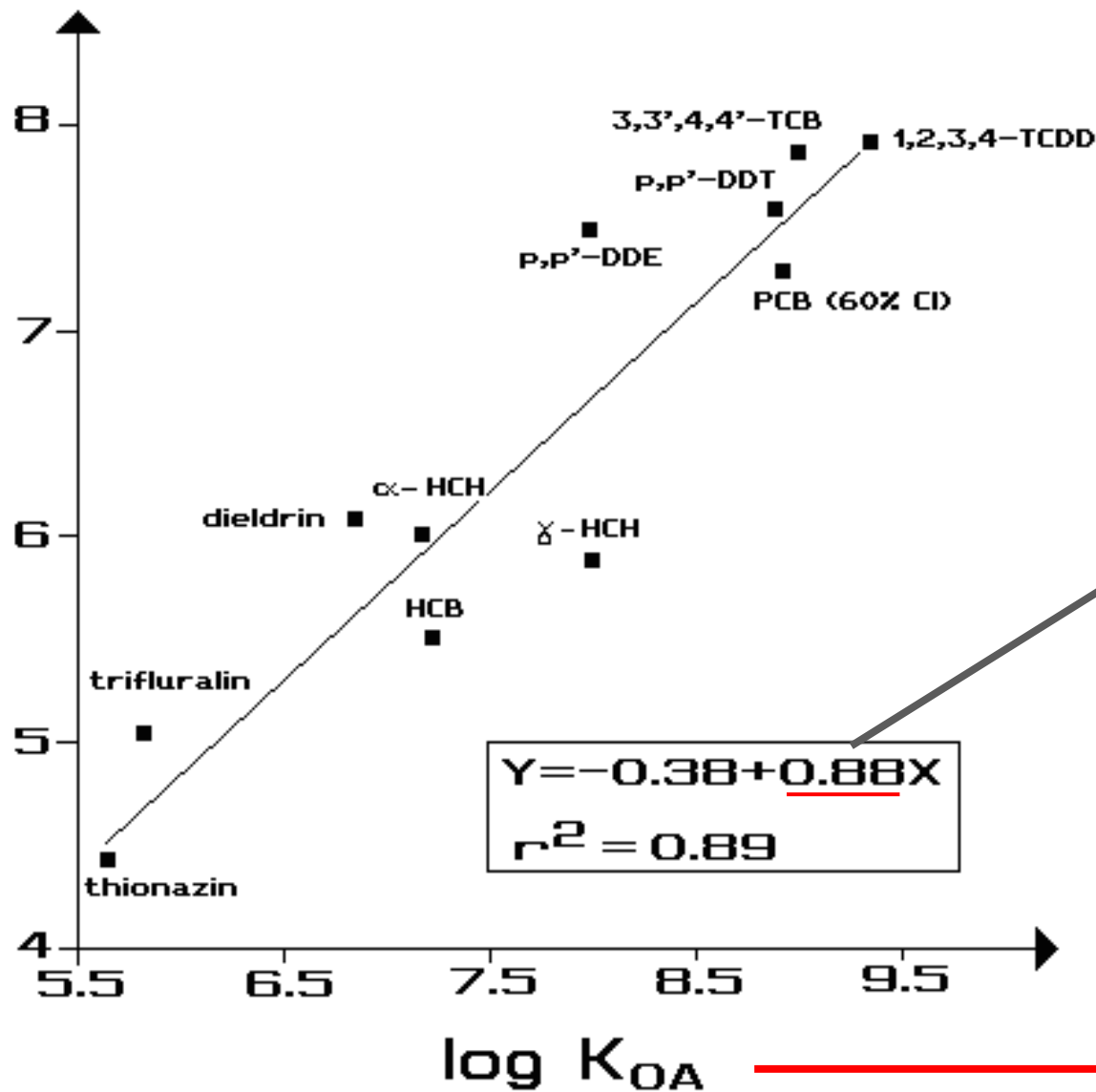


**Attenzione alle relazioni  
Log/Log !!**

**Lineari solo quando  
Y ed X sono dello  
STESSO ORDINE (1)**

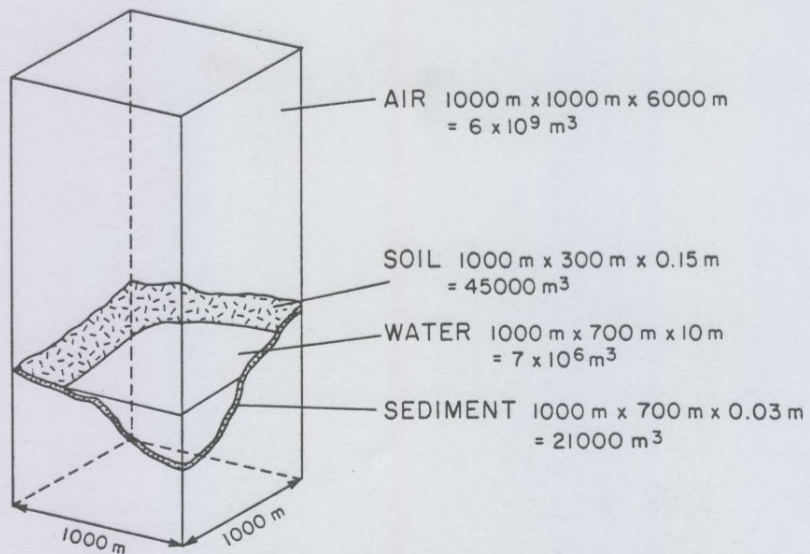


$\log K_{LA}$

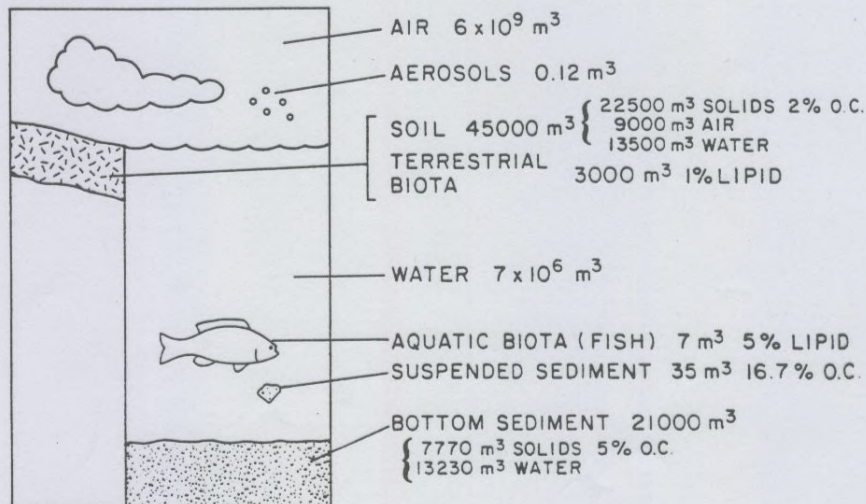


*Quasi  
UNO*

$$K_{LA} = 0.022 K_{OA}$$



SIMPLE FOUR COMPARTMENT ENVIRONMENT



EIGHT COMPARTMENT ENVIRONMENT

Figure 4.1. Evaluative environments.

La FUGACITA' è una pressione che esprime la tendenza di una sostanza a fuggire da una fase ambientale.

$$C = fZ$$

C = concentrazione (massa/volume, mol/ $\text{m}^3$ )

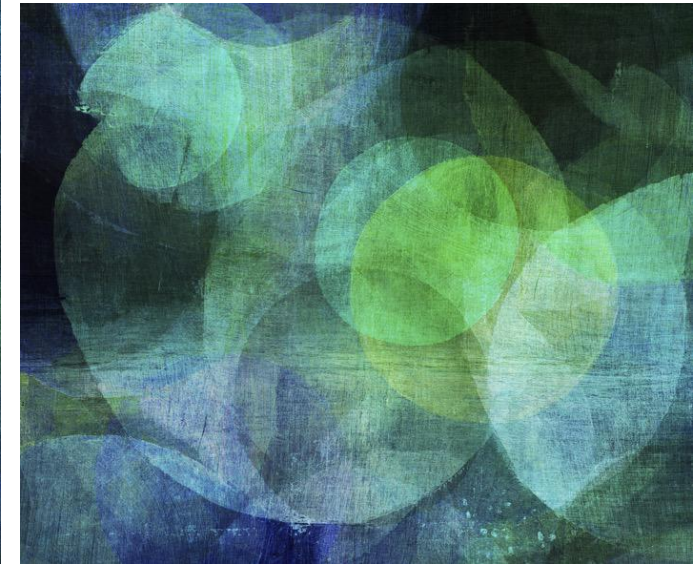
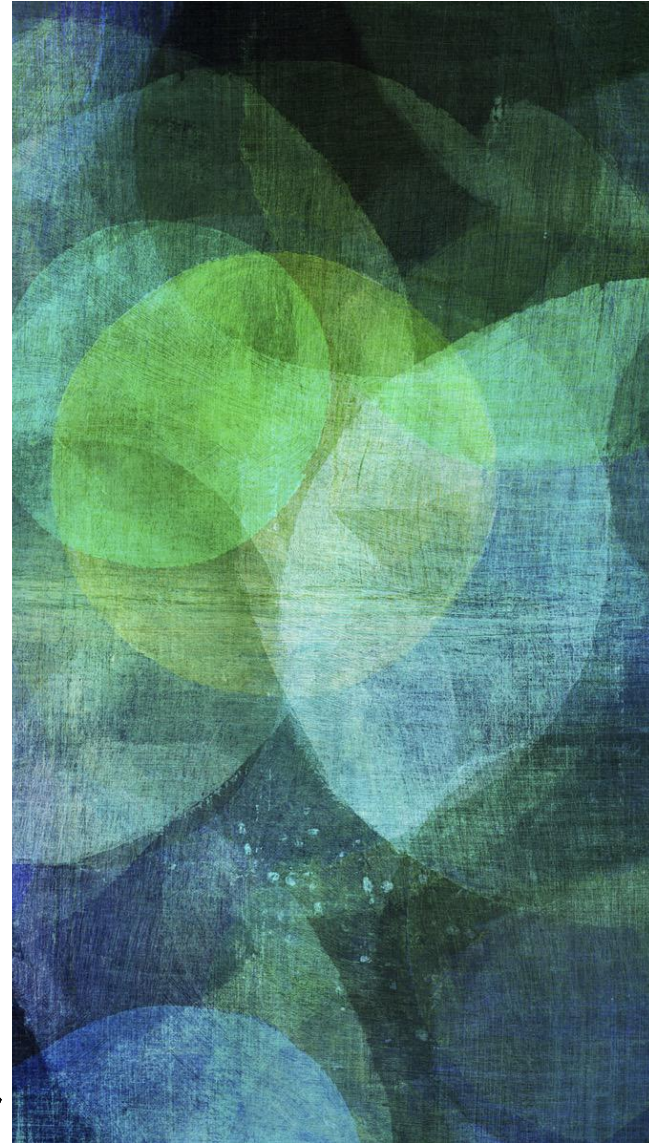
f = fugacità, in unità di pressione (Pa)

Z = capacità di fugacità, in massa/(vol x pressione)  $\rightarrow \text{mol}/\text{m}^3\text{Pa}$

In un sistema a due componenti

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

Dove  $K_{12}$  = coefficiente di ripartizione adimensionale

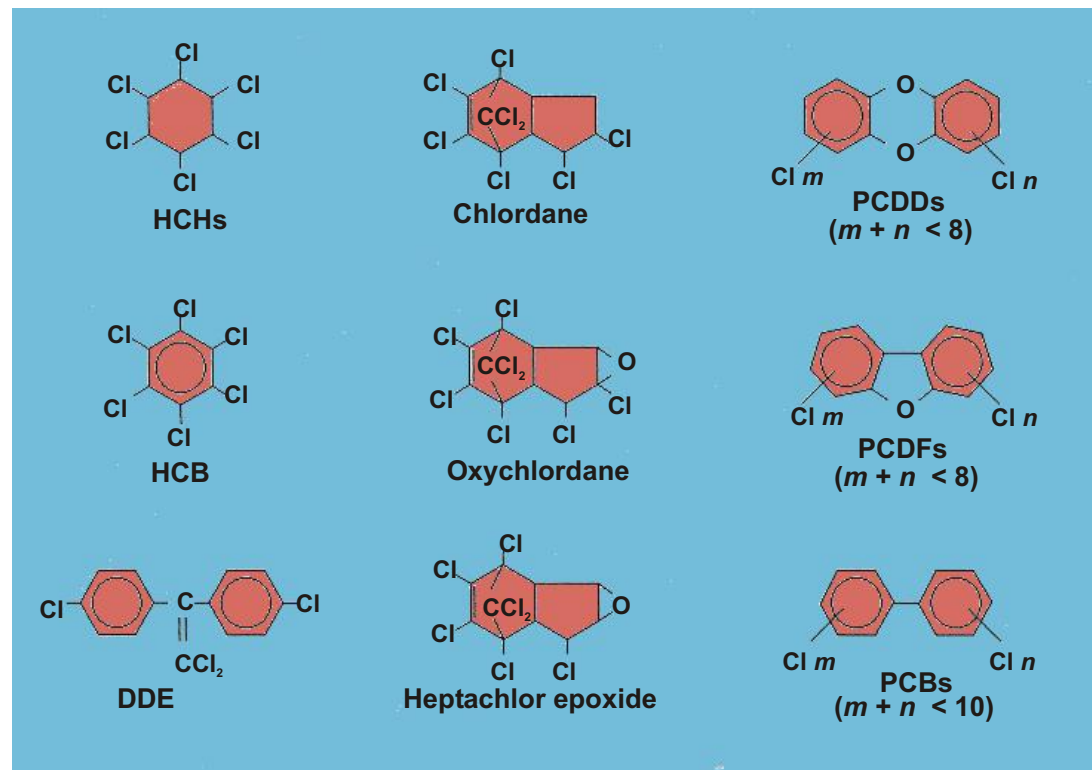


**DOMANDE??**

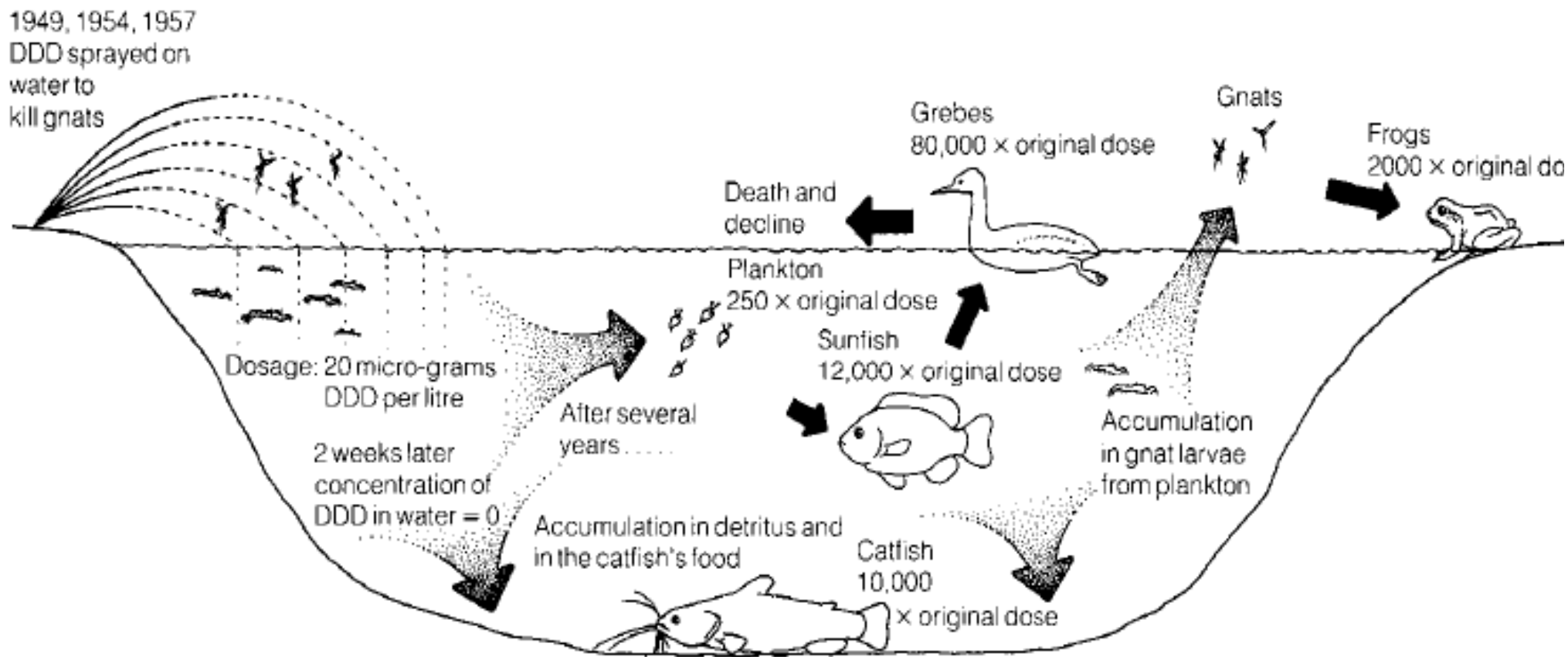
# La scoperta di una categoria di sostanze con comportamento simile: i contaminanti organici persistenti (POPs)

- Persistenza
- Resistenza alla degradazione
- Semi-volatilità
- Solubilità nei lipidi
- Bassa solubilità in acqua
- Bioaccumulabile

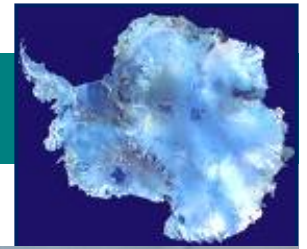
## POPs – Persistent Organic Pollutants



# Distribuzione del DDT lungo la rete trofica acquatica



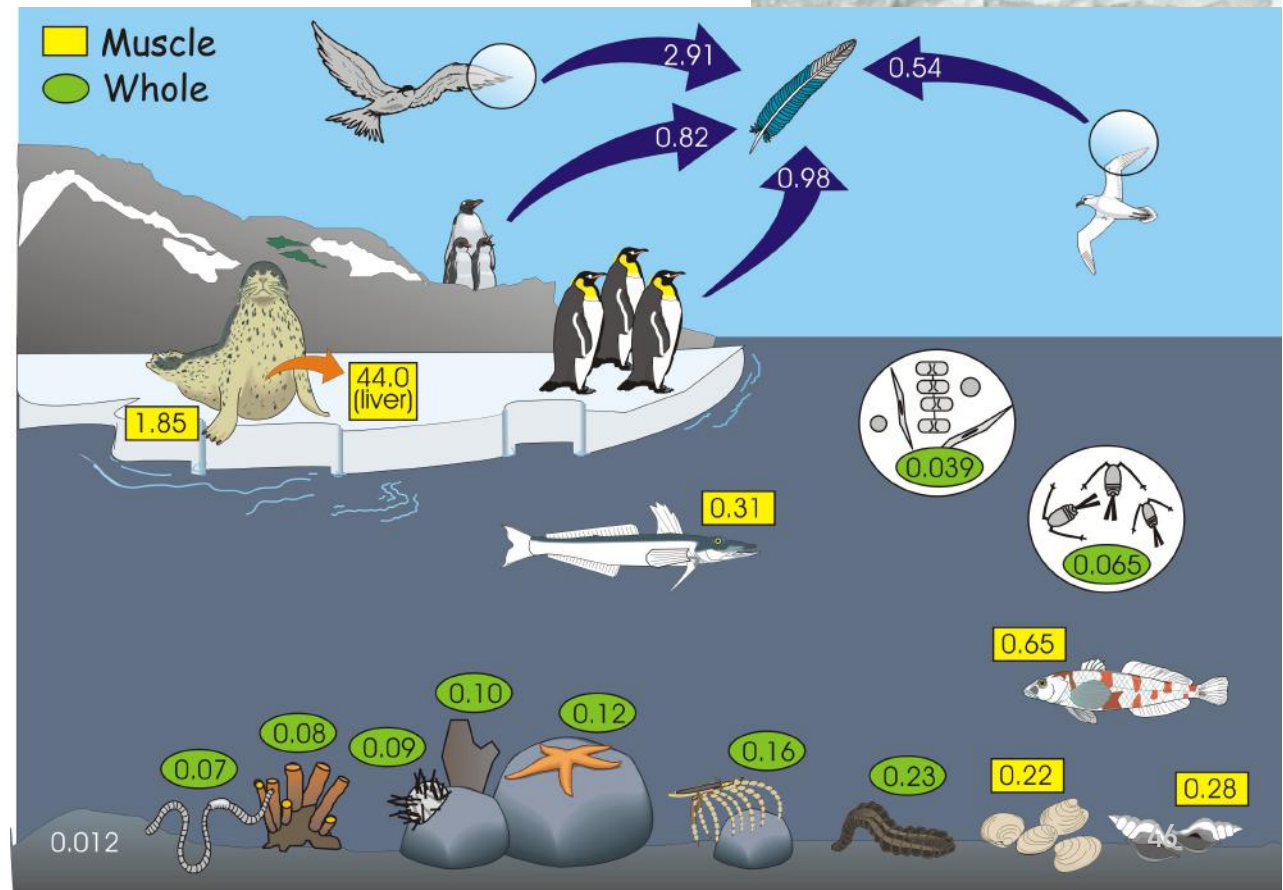
# Contaminazione in aree remote

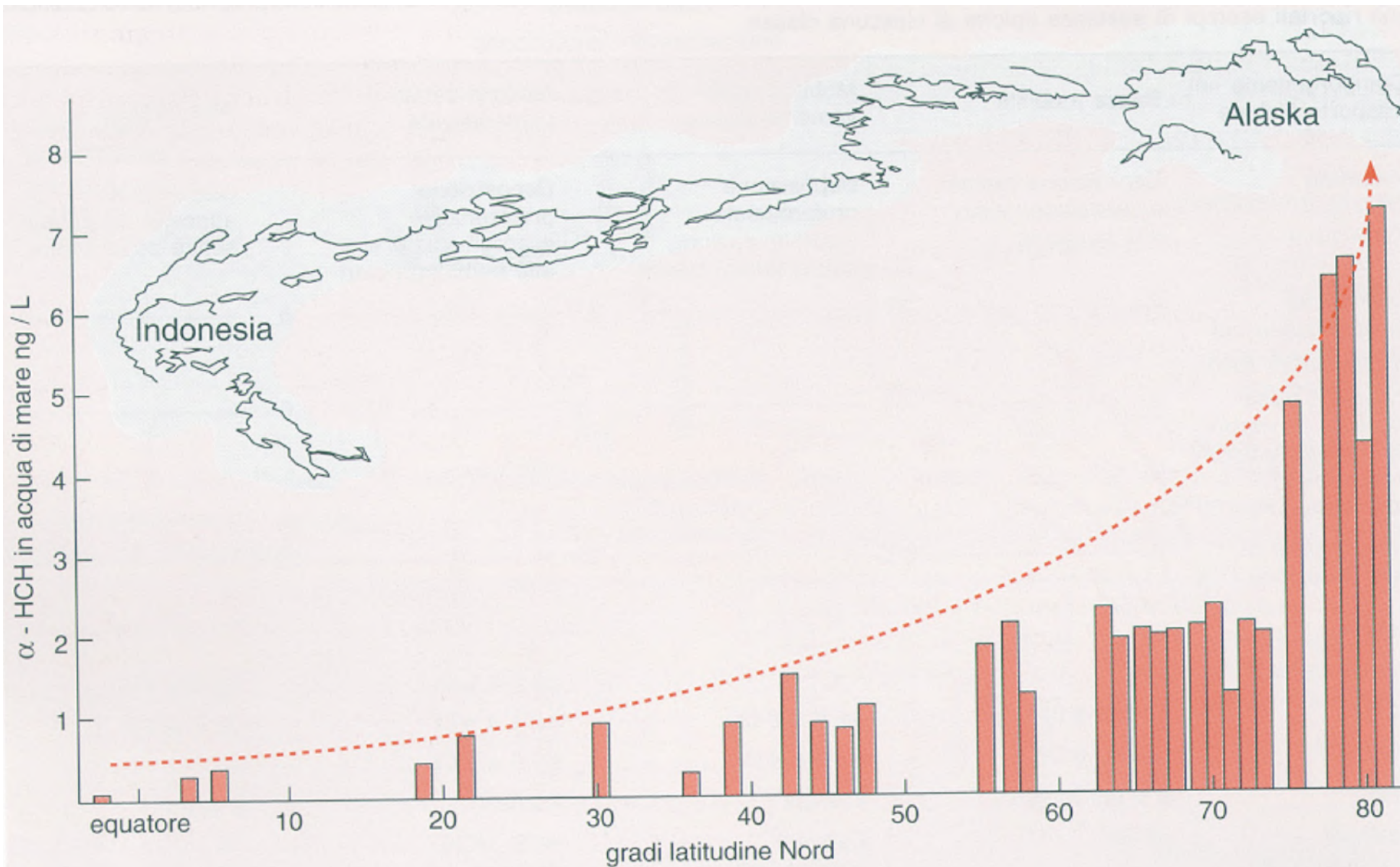


## Fattori ulteriori che contribuiscono all'accumulo dei POPs nelle aree polari



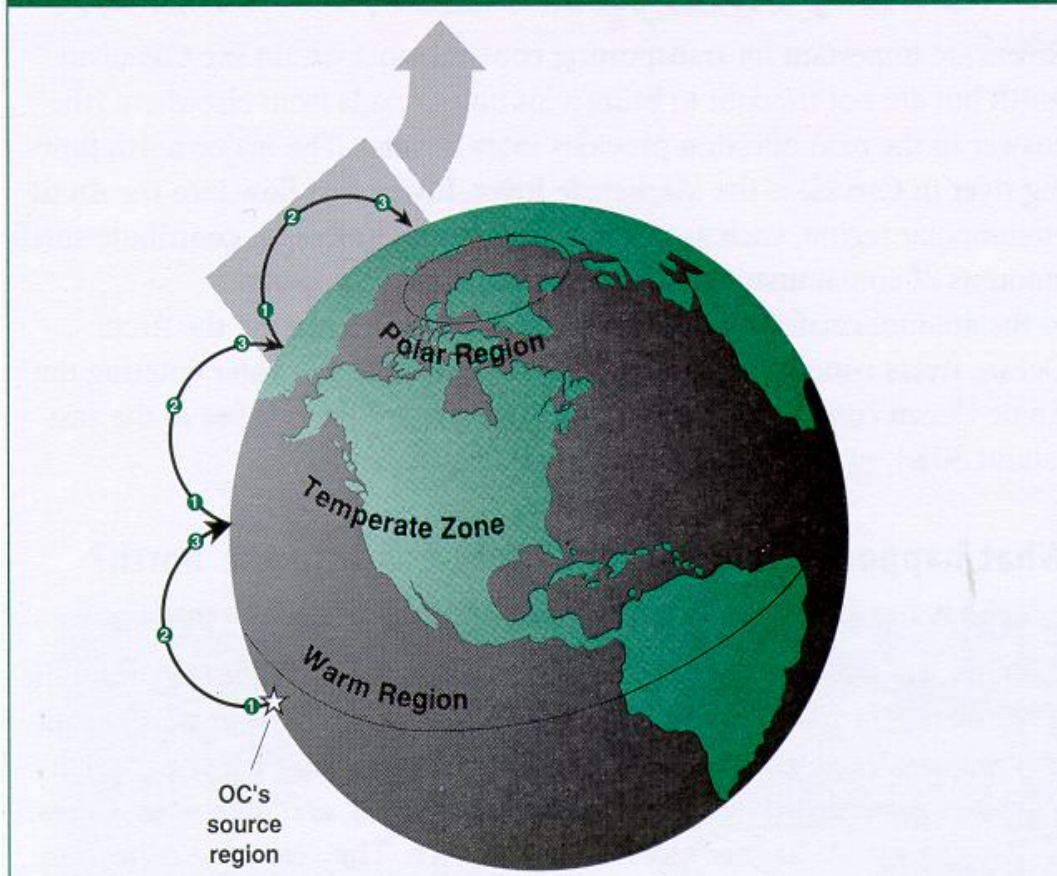
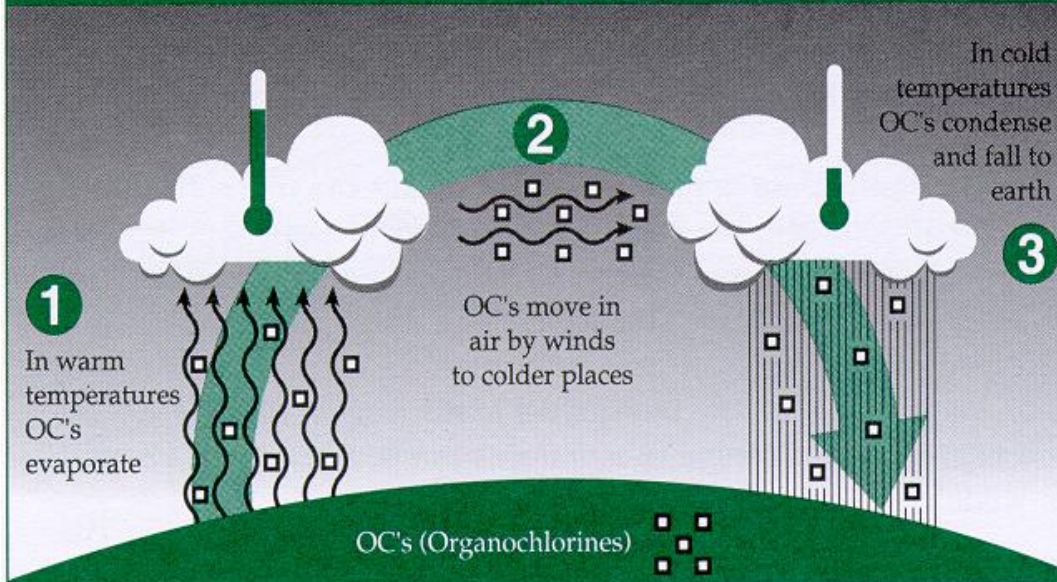
- Temperatura
- Diminuzione del tasso di degradazione
- Bassa produttività degli ecosistemi acquatici
- Rete trofica
- Presenza di gelo e neve





**ANDAMENTO DELLE CONCENTRAZIONI DI LINDANO  
NELLE ACQUE DEL PACIFICO IN FUNZIONE DELLA LATITUDINE**

## The Grasshopper Effect

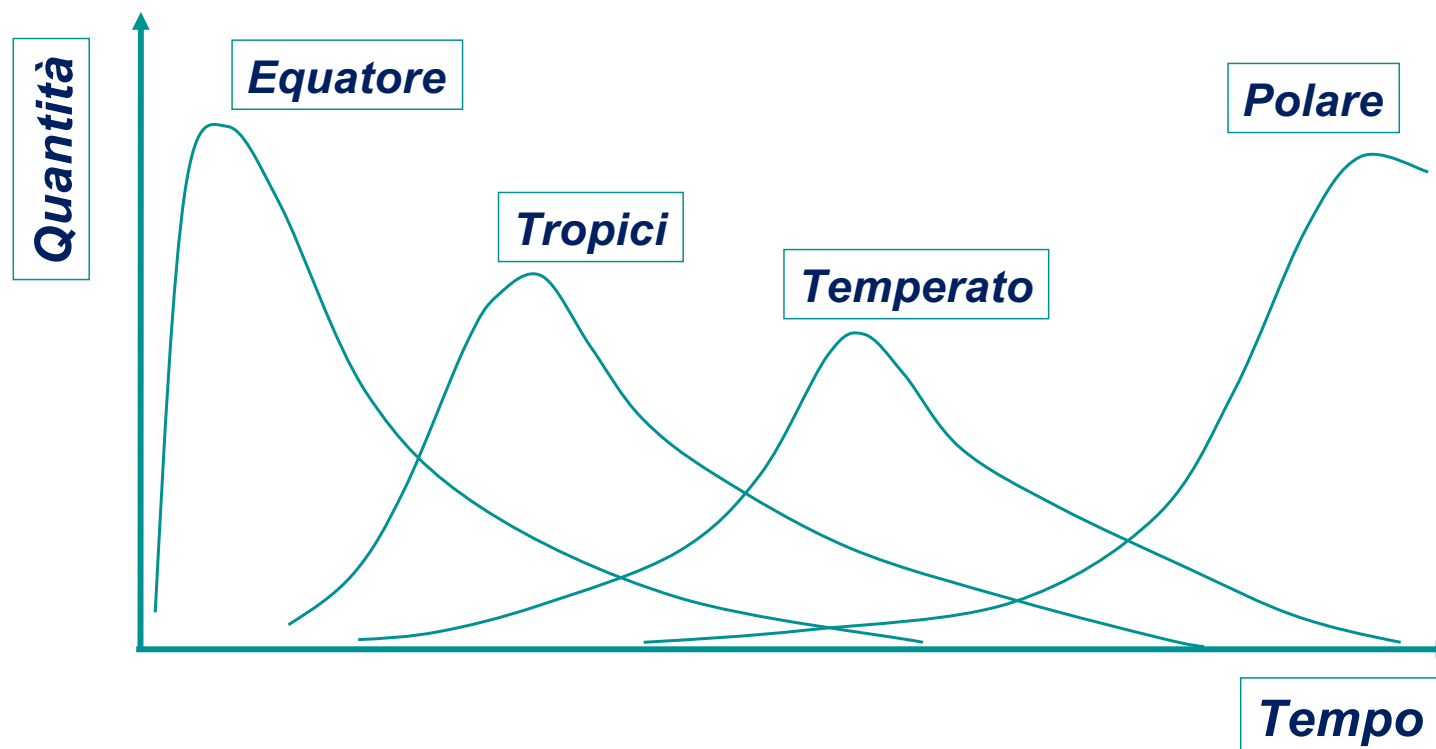
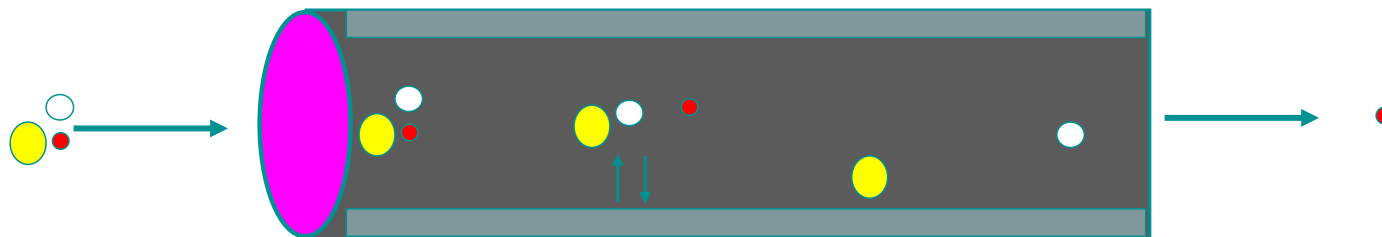


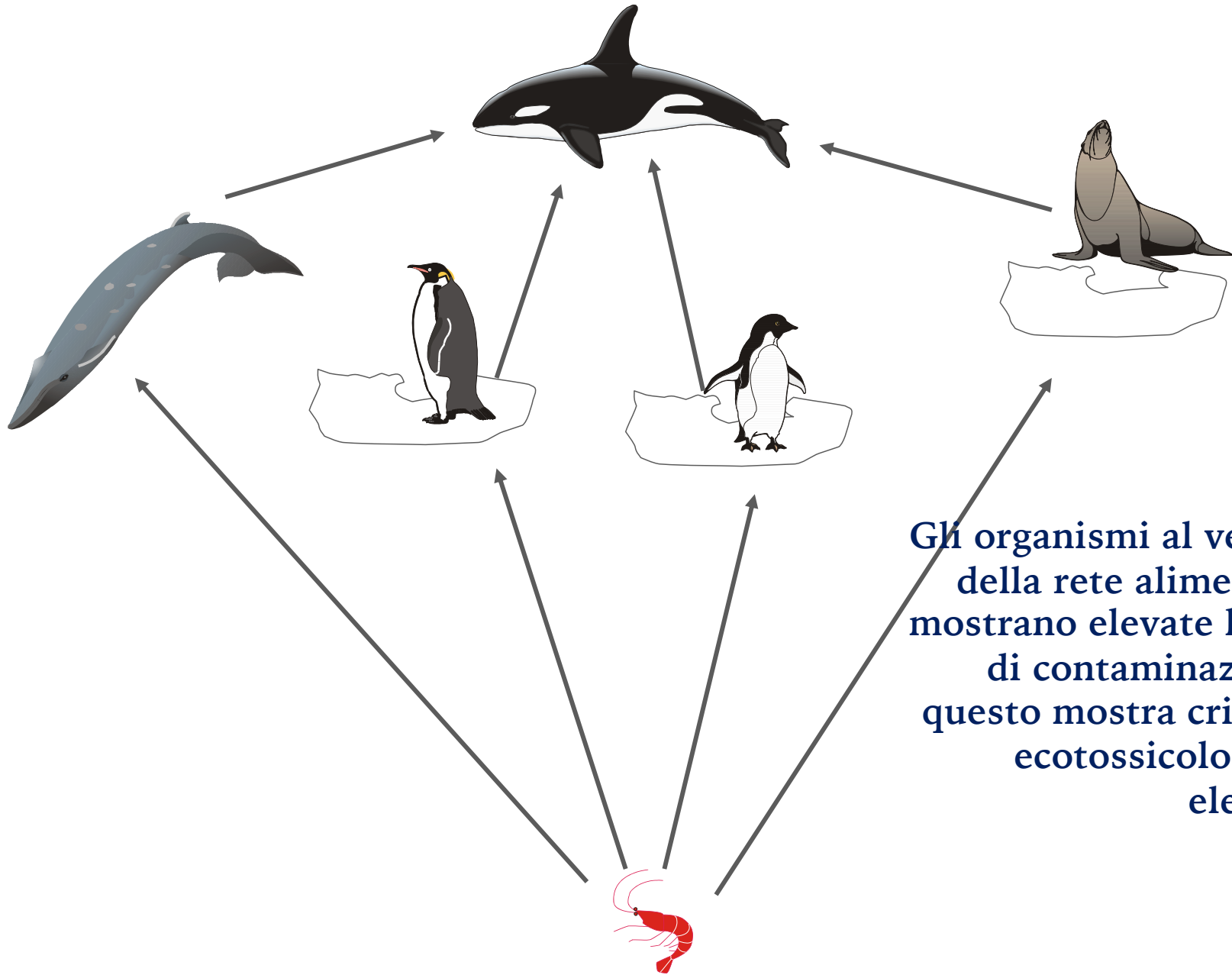
*Dal sito di diffusione agli ecosistemi remoti: la distillazione frazionata globale, the grasshopper effect*

*Ricondensazione selettiva dei congeneri di PCB in relazione alla latitudine (**Effetto Grasshopper**)*



## Caso ipotetico: distillazione frazionata di PCB





**Gli organismi al vertice della rete alimentare mostrano elevate livelli di contaminazione; questo mostra criticità ecotossicologiche elevate.**

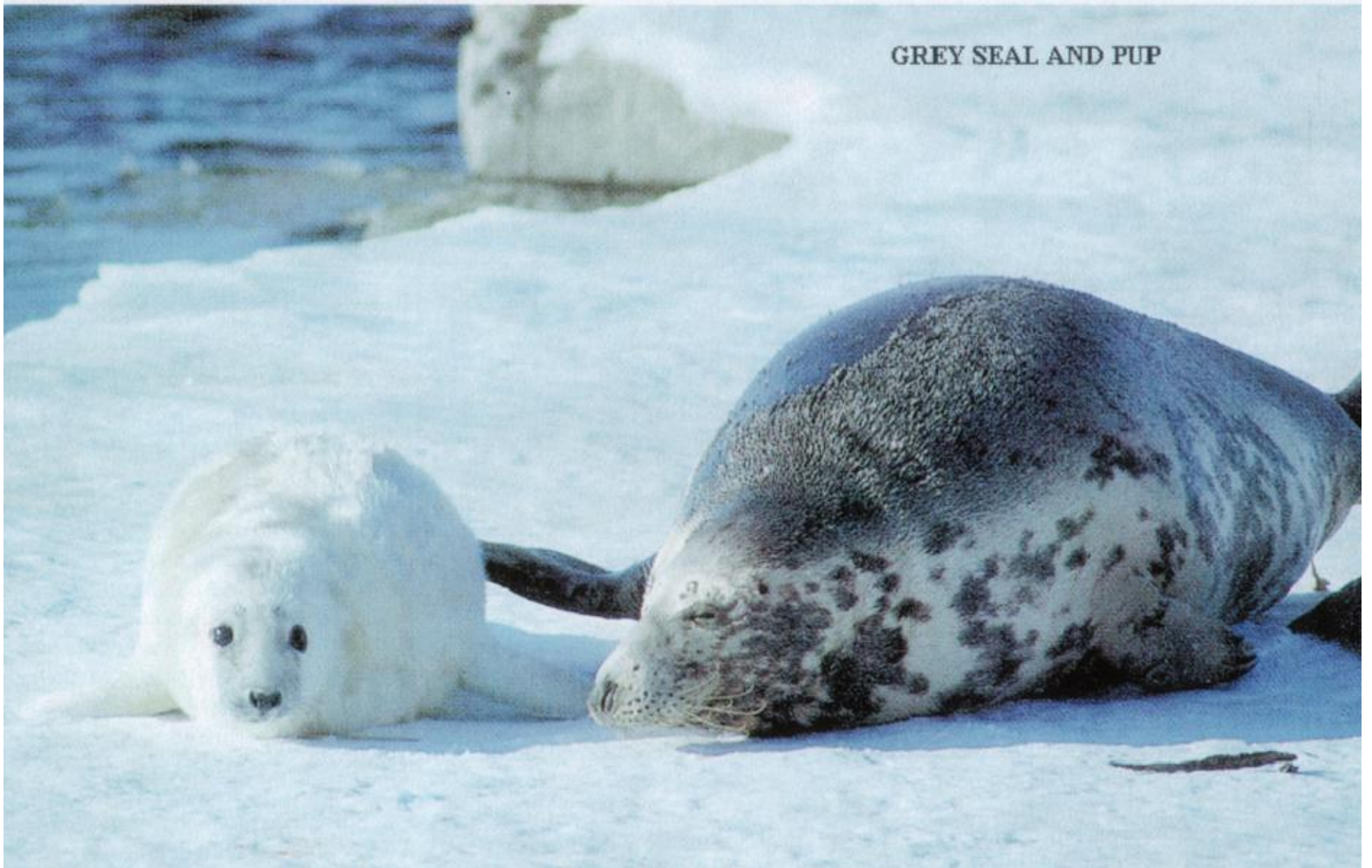
*DOUBLE CRESTED CORMORANT*


*CASPIAN TERN*




*Alterazioni immunologiche, riproduttive, teratogenesi*

GREY SEAL AND PUP



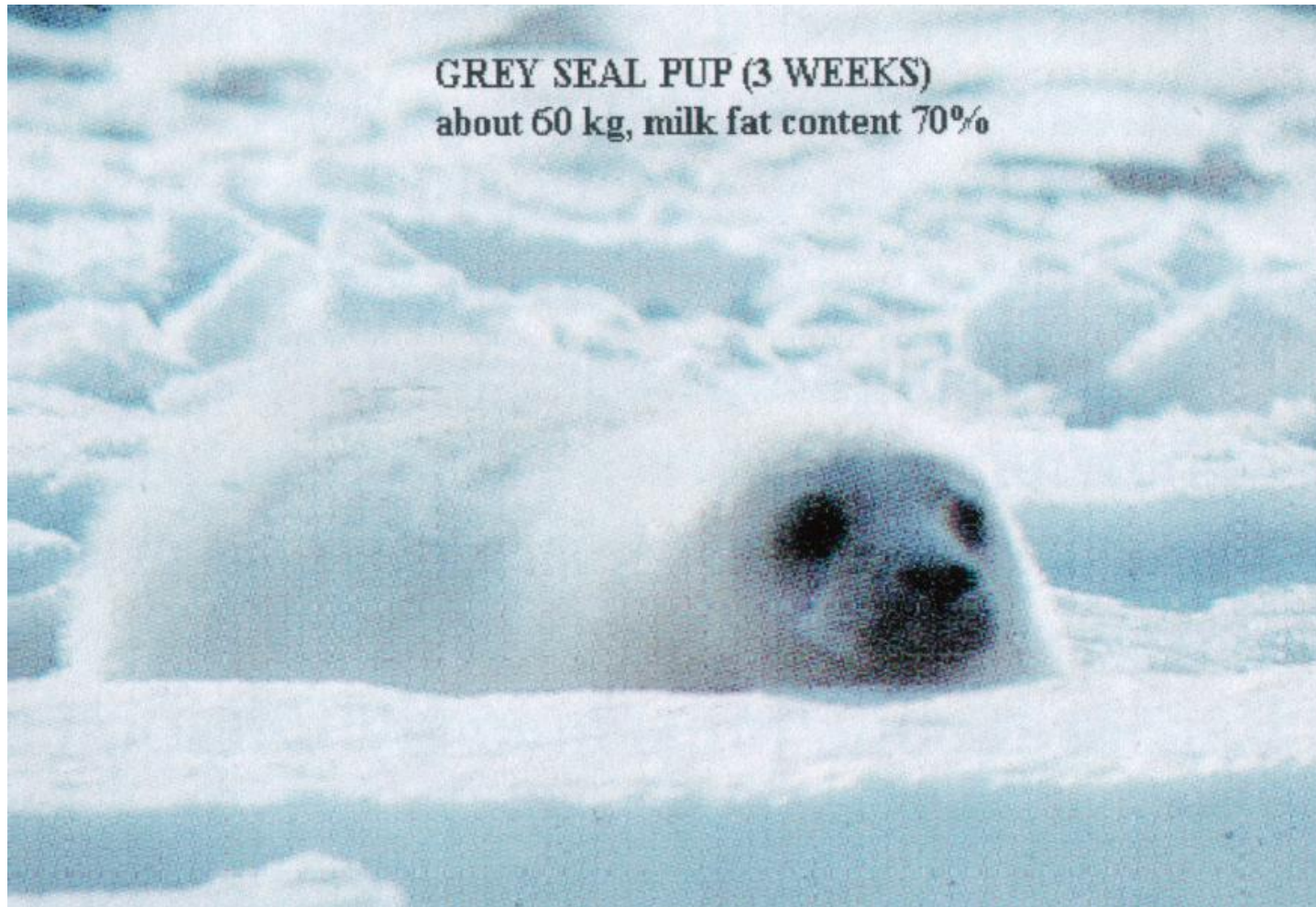
A photograph of two dolphins leaping from the water, captured in mid-air. The dolphins are sleek and dark-colored, with their bodies curved as they move. The water around them is splashing and white, contrasting with the deep blue background of the sky. The dolphins are positioned one above the other, both facing towards the right side of the frame.

*Mediterraneo, 1990: epidemia nel delfino striato (Stenella coeruleoalba), molte migliaia di stenelle sono morte. Nel 1991 la stessa patologia interessa il tursiope (Tursiops truncatus) uccidendone migliaia.*

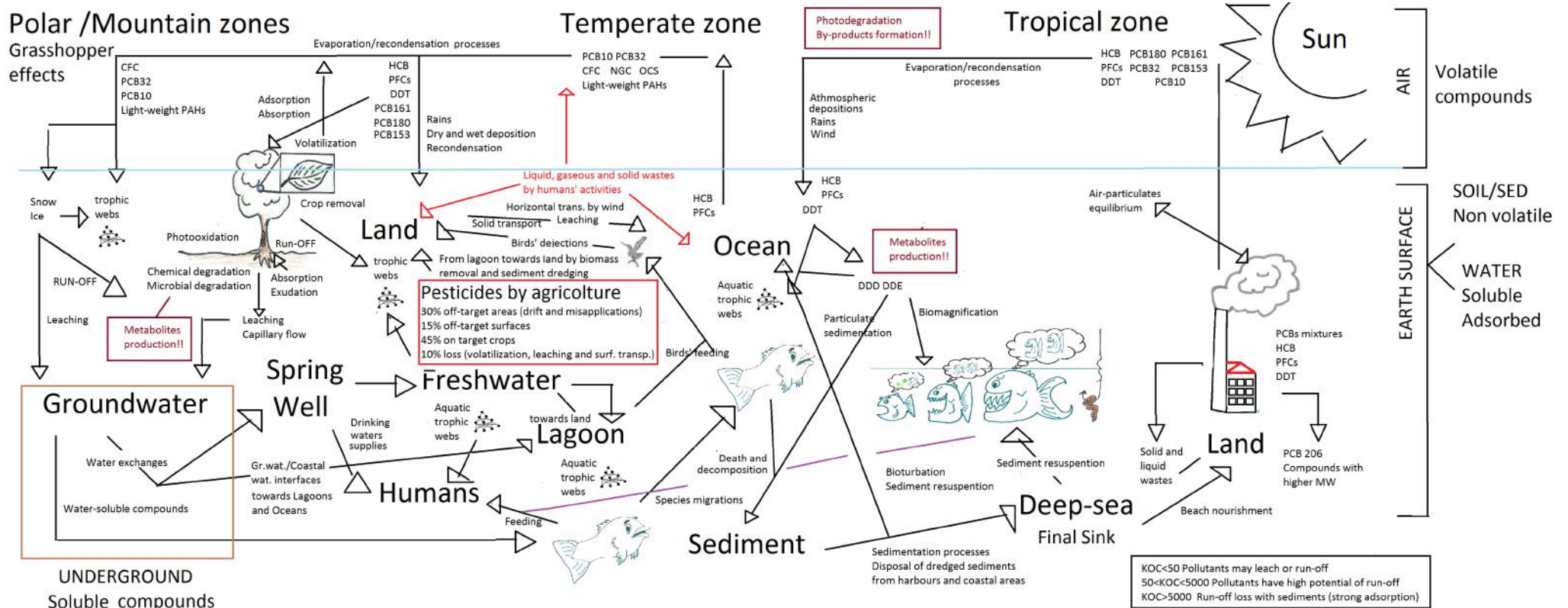
A photograph of two dolphins leaping from the water, captured in mid-air. The dolphins are sleek and grey, with their bodies curved as they move. The water around them is splashing and white, contrasting with the deep blue background of the ocean. The lighting highlights the texture of their skin and the droplets of water.

*Le analisi hanno evidenziato che la maggior parte di questi animali mostrava livelli elevate di PCBs.*

**Le epidemie di massa sono associate a  
contaminazione chimica.**

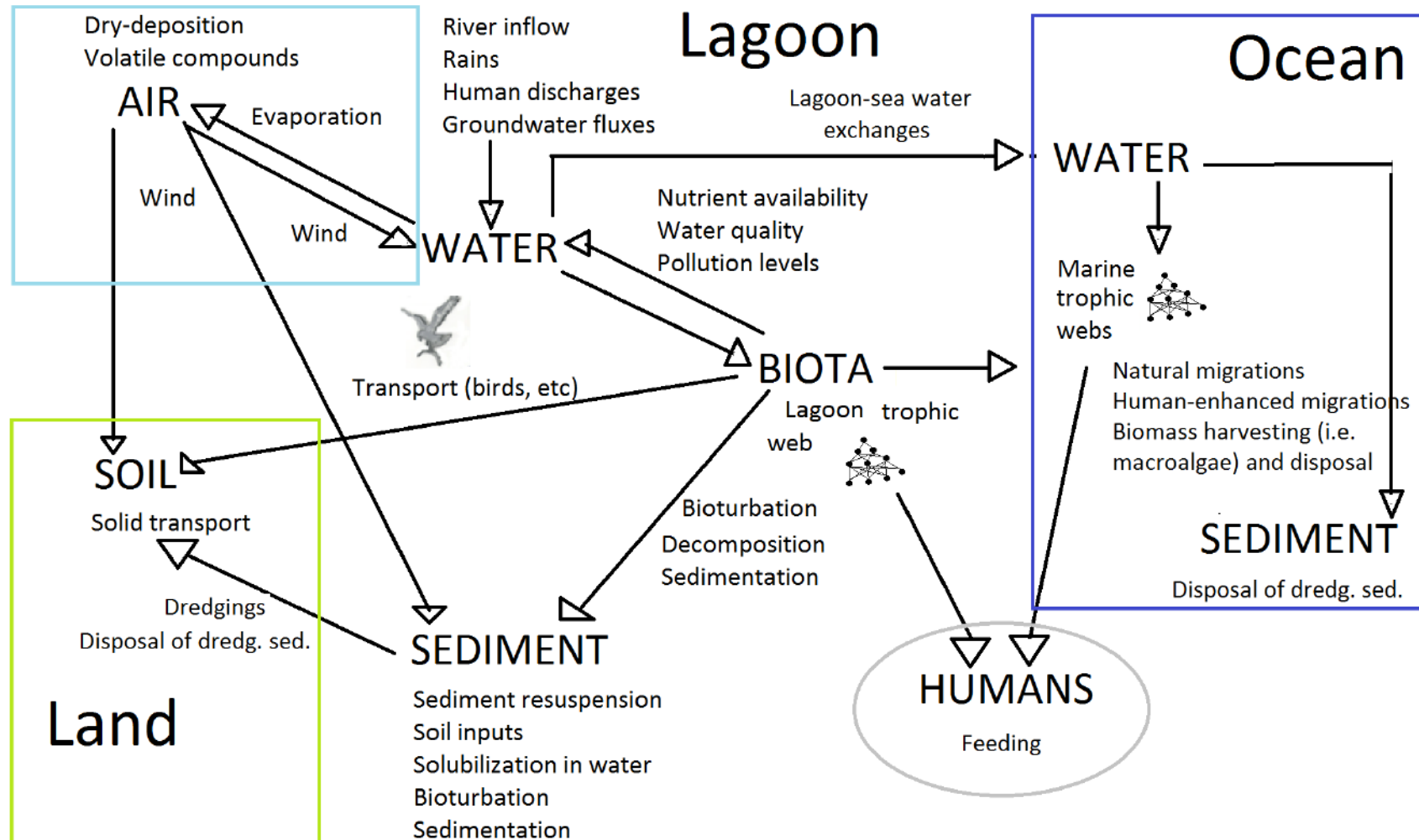


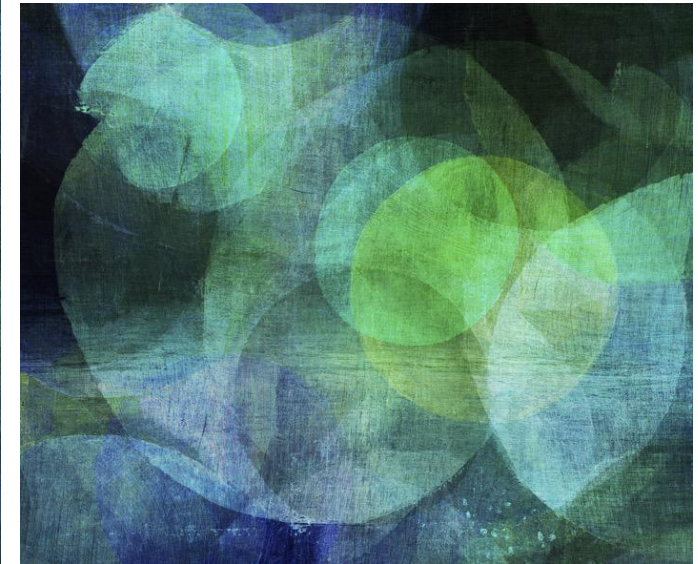
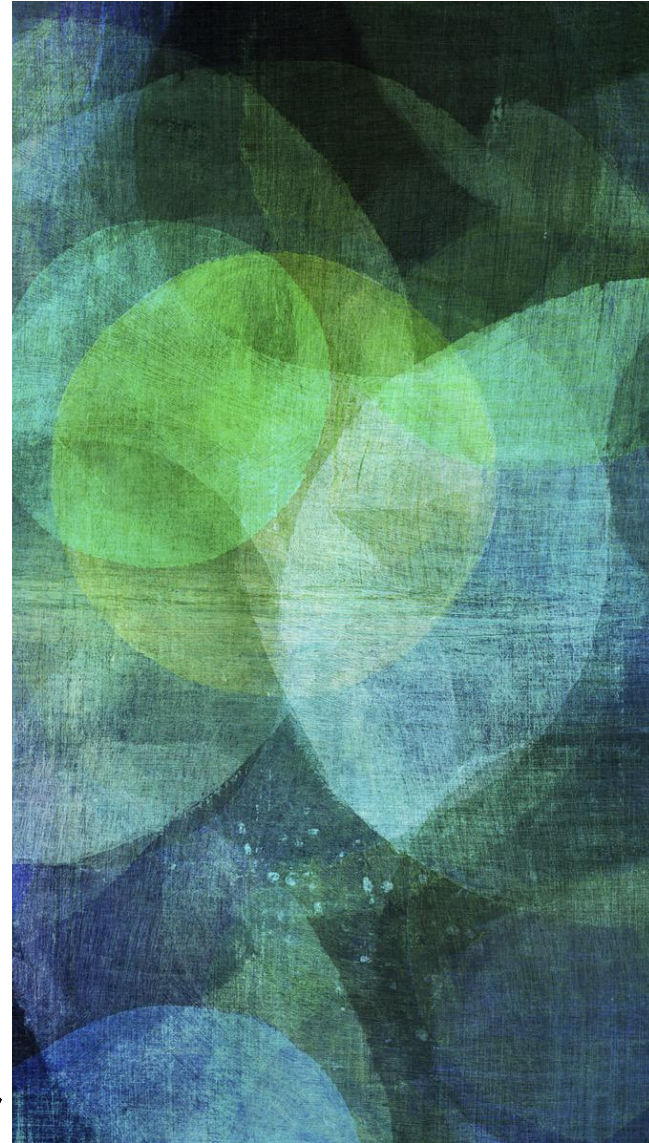
# Ciclo biogeochimico di POPs





# Ciclo di contaminanti in ecosistemi di transizione





**DOMANDE??**