

Emissione = risultato di attività umana che genera il rilascio di sostanze dalla tecnosfera all'ambiente;  
correlata a come risorse vengono gestite

# **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

# PROCESSI DI TRASPORTO, ACCUMULO E TRASFORMAZIONE

- Fenomeni che determinano le concentrazioni di sostanze nell'ambiente/nei comparti ambientali e negli organismi
  - Acqua
  - Sedimento
  - Suolo
  - Aria
  - Biota

Entrati nell'ambiente, *i chemicals* sono trasportati e si distribuiscono nell'ambiente e possono trasformarsi in *altri chemicals*

- Trasporto interno al comparto (*intramedia transport*)
- Trasporto tra comparti (tra aria e acqua, tra suolo e acqua etc.)
- **Degradazioni** chimiche (idrolisi), fisiche (fotodegradazione) e biodegradazioni o biotrasformazioni (le degradazioni sono di solito benefiche, ma non sempre (casi di prodotti più tossici dei reagenti))
- Processi di bioaccumulo / trasformazione abiotica / biotrasformazione / (valutazione della biodisponibilità)

# Processi di trasporto

## Meccanismi di trasporto

Trasporto **interno** al comparto (*intramedia t.*) dalla sorgente in un comparto (rilevante per i comparti mobili (aria e acque superficiali e profonde)

Trasporto **tra** comparti (rilevante verso i comparti stazionari, suolo e sedimenti)

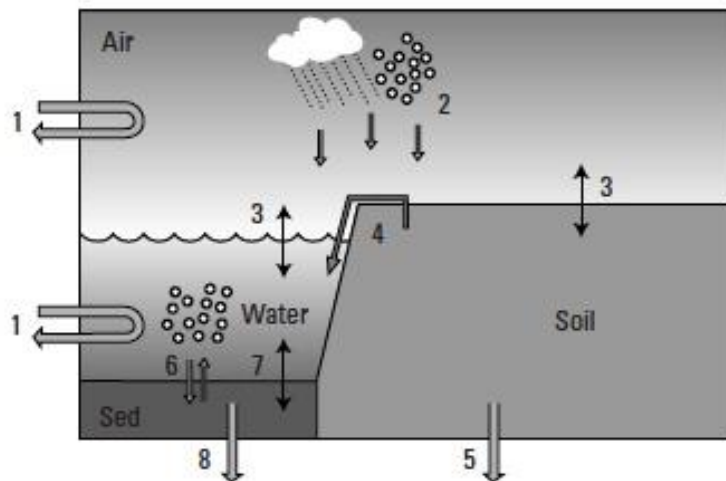


Figure 3.1. Intramedia and intermedia transport processes. 1, 5, 8: advective and dispersive intramedia transport, 2, 3, 4, 6, 7: advective and dispersive intermedia transport.

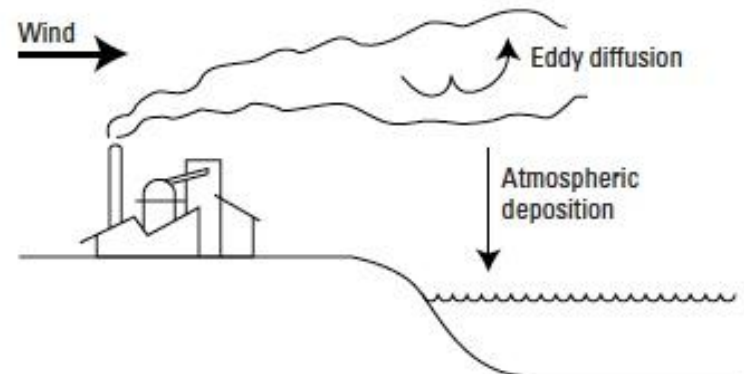


Figure 3.2. After release into air, a chemical is carried downwind and diluted (*intramedia transport*); atmospheric deposition carries the chemical from air to water and soil (*intermedia transport*).

# Processi di trasporto

Meccanismi di trasporto

TRASPORTO **INTERNO** AL COMPARTO (*INTRAMEDIA T.*)

**Advezione** sostanza chimica è trasportata come risultato del flusso del mezzo in cui si trova (sbuffi (*puff*) emessi localmente son portati lontano da *correnti di vento o acqua*, durante il tempo di residenza della sostanza nel mezzo)

**Dispersione** (diffusione molecolare o d. turbolenta) induce la specie chimica a muoversi da aree in cui è più concentrata finchè non spariscono gradienti di concentrazione.

Tempi di residenza sono importanti, connessi anche a tempi di degradazione.

Advezione e dispersione avvengono simultaneamente

A **breve distanza dalla sorgente** in genere prevale il trasporto interno al comparto e le concentrazioni rilevate sono determinate principalmente da «cosiddetti» effetti di diluizione

# Processi di trasporto

Meccanismi di trasporto

TRASPORTO **TRA** COMPARTI (*INTERMEDIA T.*)

*Advezione tra comparti* sostanza chimica è trasportata da un comparto all'altro per effetto di un *carrier* fisico (deposizioni, piogge, sedimentazione di particolato, percolazione di acque); fenomeno monodirezionale; *chemical* trasferito da dove si trova a dove fluisce.

*Dispersione tra comparti* segue gradienti di concentrazione (volatilizzazione e assorbimento di gas (aria-acqua, aria-suolo); la direzione dei moti dispersivi dipende dalle concentrazioni nei diversi comparti.

La driving force del trasporto tra comparti è la tendenza della specie chimica a esser in *equilibrio* tra le diverse fasi.

# Equilibrio di partizione tra fasi

In un sistema a più fasi, una specie chimica tende a migrare da una fase all'altra se le fasi non sono all'equilibrio. I sistemi evolvono verso un valore minimo dell'energia libera di Gibbs,  $G$ : in un sistema multifase la migrazione continua finché non si raggiunge questo minimo (sistema all'equilibrio).

L'equilibrio è caratterizzato come il punto in cui il potenziale chimico  $\mu$  (il cambiamento dell'energia libera di Gibbs per una fase con un cambiamento del quantitativo della specie chimica) è uguale per tutte le fasi.

Modo diverso di considerare il fenomeno è dire che all'equilibrio la specie in tutte le fasi hanno la stessa **fugacità**. La fugacità misura la tendenza di una specie chimica a fuggire dalla fase in cui si trova (tendenza alla fuga o pressione di fuga).

La fugacità è il cambiamento dell'energia libera di Gibbs ( $\text{J/mol}$  o  $\text{Pa m}^3/\text{mol}$ ) con la concentrazione ( $\text{mol/m}^3$ ) ed è espressa in unità di pressione ( $\text{Pa}$ )

• Donald Mackay "Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach", 2nd Edition (2001)

• Rene P. Schwarzenbach Philip M. Gschwend Dieter M. Imboden "Environmental organic chemistry" 2nd Edition (2003)

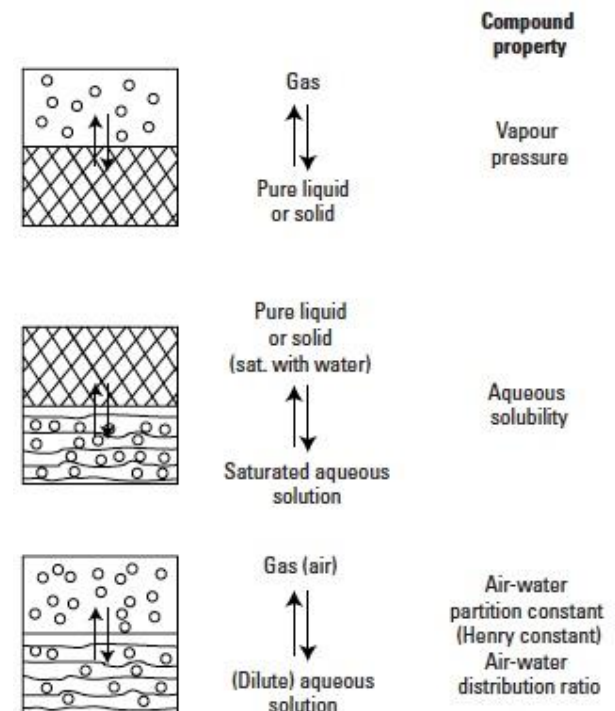


Figure 3.3. Important compound properties showing the equilibrium partitioning between two phases. From Schwarzenbach [2]. With permission.



# Equilibrio di partizione tra fasi

At constant temperature and pressure this simplifies to

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

The definition of chemical potential of the  $i$ -th species,  $\mu_i$ , follows by setting all the numbers  $N_j$ , apart from  $N_i$ , to be constant.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

Modo diverso di considerare il fenomeno è dire che all'equilibrio la specie in tutte le fasi hanno la stessa **fugacità**. La fugacità misura la tendenza di una specie chimica a fuggire dalla fase in cui si trova (tendenza alla fuga o pressione di fuga).

La fugacità è il cambiamento dell'energia libera di Gibbs (J/mol o Pa m<sup>3</sup> /mol) con la concentrazione (mol/m<sup>3</sup>) ed è espressa in unità di pressione (Pa)

• Donald Mackay "Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach", 2nd Edition (2001)

• Rene P. Schwarzenbach Philip M. Gschwend Dieter M. Imboden "Environmental organic chemistry" 2nd Edition (2003)

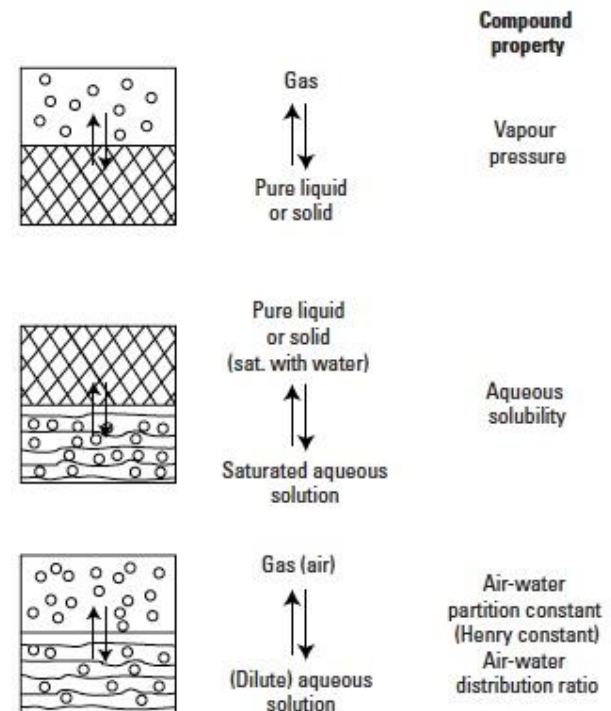


Figure 3.3. Important compound properties showing the equilibrium partitioning between two phases. From Schwarzenbach [2]. With permission.

- [http://www.pacificcrn.com/Upload/file/201704/26/20170426213435\\_92949.pdf](http://www.pacificcrn.com/Upload/file/201704/26/20170426213435_92949.pdf)

- Si usa il termine **capacità di fugacità** ( $\text{Pa m}^3 / \text{mol}$ ) per dare una misura della capacità di un comparto (fase) di contenere una specie chimica ossia della capacità del mezzo «di evitare che la specie scappi da esso».
- A fini pratici, se le concentrazioni sono sufficientemente basse, si osserva spesso che il rapporto delle concentrazioni all'equilibrio di due fasi è costante
- Se il coefficiente di partizione tra le due fasi è noto ( $K_{12}$ ), si può usare l'equazione

$$C_1 / C_2 = \text{costante} = K_{12}$$

per derivare la concentrazione in una fase da quella nell'altra fase

$C_1$  = concentrazione nella fase 1 ( $\text{mol} / \text{m}^3$ )

$C_2$  = concentrazione nella fase 2 ( $\text{mol} / \text{m}^3$ )

$K_{12}$  = coefficiente di partizione

**Per due liquidi immiscibili** questa è nota come la legge di distribuzione di Nernst e il rapporto costante di concentrazioni è la costante di Nernst.

**Per sistemi aria-acqua** l'equazione dell'equilibrio è la legge di Henry

**Per sistemi solido-acqua** l'equilibrio è il coefficiente di partizione  $K_p$  (per sistemi acquatici) o coefficiente di distribuzione  $K_d$  (per sistemi terrestri)

*I coefficienti di partizione sono noti (misurati) per molte specie chimiche mentre per altre devono esser stimati*

*I metodi di stima sono limitati a classi di composti essenzialmente organici per cui sono state definite relazioni empiriche.*

Per i metalli non ci sono metodi generali di stima (poiché  $K_p$  dipende molto dalla composizione del solido e della fase acquosa in cui il metallo si distribuisce e specialmente dal pH).

*Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*

<http://rushim.ru/books/spravochniki/mackay1.pdf>

2, 3, 4

Physical Chemical properties of Selected Organic Chemicals at 25°C Including Estimated Half-Lives Classified as in Table 3.4 and Toxicity Expressed as Oral LD50 to the Rat. These data have been selected from a number of sources, including Mackay et al. (2000), RTECS (2000), and the Hazardous Substances Data Bank (2000).

| Chemical Name              | Molar<br>mass (g/mol) | Vapor<br>pressure (Pa) | Aqueous<br>solubility (g/m <sup>3</sup> ) | Log K <sub>OW</sub> | Melting<br>point (°C) | Degradation Half-lives (h) |       |       |          | Rat oral<br>LD50<br>(mg/kg) |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|---|---------------------|-----------------------|----------------------------|-------|-------|----------|-----------------------------|
|                            |                       |                        |   |                     |                       | Air                        | Water | Soil  | Sediment |                             |
| benzene                    | 78.11                 | 12700                  | 1780                                      | 2.13                | 5.53                  | 17                         | 170   | 550   | 1700     | 930                         |
| 1,2,4-trimethylbenzene     | 120.2                 | 270                    | 57  | 3.6                 | -43.8                 | 17                         | 550   | 1700  | 5500     | 3550                        |
| ethylbenzene               | 106.2                 | 1270                   | 152                                       | 3.13                | -95                   | 17                         | 550   | 1700  | 5500     | 5460                        |
| n-propylbenzene            | 120.2                 | 450                    | 52  | 3.69                | -101.6                | 17                         | 550   | 1700  | 5500     | 6040                        |
| styrene                    | 104.14                | 880                    | 300                                       | 3.05                | -30.6                 | 5                          | 170   | 550   | 1700     | 2650                        |
| toluene                    | 92.13                 | 3800                   | 515                                       | 2.69                | -95                   | 17                         | 550   | 1700  | 5500     | 5000                        |
| nitrobenzene               | 123.11                | 20                     | 1900                                      | 1.85                | 5.6                   | 5                          | 1700  | 1700  | 5500     | 349                         |
| 2-nitrotoluene             | 137.14                | 17.9                   | 651.42                                    | 2.3                 | -3.85                 | 17                         | 55    | 1700  | 5500     | 891                         |
| 4-nitrotoluene             | 137.14                | 0.653                  | 254.4                                     | 2.37                | 51.7                  | 17                         | 55    | 1700  | 5500     | 1960                        |
| 2,4-dinitrotoluene         | 182.14                | 0.133                  | 270                                       | 2.01                | 70                    | 17                         | 55    | 1700  | 5500     | 268                         |
| chlorobenzene              | 112.6                 | 1580                   | 484                                       | 2.8                 | -45.6                 | 170                        | 1700  | 5500  | 17000    | 1110                        |
| 1,4-dichlorobenzene        | 147.01                | 130                    | 83  | 3.4                 | 53.1                  | 550                        | 1700  | 5500  | 17000    | 500                         |
| 1,2,3-trichlorobenzene     | 181.45                | 28                     | 21  | 4.1                 | 53                    | 550                        | 1700  | 5500  | 17000    | 756                         |
| 1,2,3,4-tetrachlorobenzene | 215.9                 | 4                      | 7.8                                       | 4.5                 | 47.5                  | 1700                       | 5500  | 5500  | 17000    | 1470                        |
| pentachlorobenzene         | 250.3                 | 0.22                   | 0.65                                      | 5                   | 86                    | 5500                       | 17000 | 17000 | 17000    | 11000                       |
| hexachlorobenzene          | 284.8                 | 0.0023                 | 0.005                                     | 5.5                 | 230                   | 7350                       | 55000 | 55000 | 55000    | 3500                        |
| fluorobenzene              | 96.104                | 10480                  | 1430                                      | 2.27                | -42.21                | 17                         | 170   | 550   | 1700     | 4399                        |
| bromobenzene               | 157.02                | 552                    | 410                                       | 2.99                | -30.8                 | 170                        | 1700  | 5500  | 17000    | 2383                        |
| iodobenzene                | 204.01                | 130                    | 340                                       | 3.28                | -31.35                | 170                        | 1700  | 5500  | 17000    | 1749                        |
| n-pentane                  | 72.15                 | 68400                  | 38.5                                      | 3.45                | -129.7                | 17                         | 550   | 1700  | 5500     | 90000                       |
| n-hexane                   | 86.17                 | 20200                  | 9.5                                       | 4.11                | -95                   | 17                         | 550   | 1700  | 5500     | 30000                       |
| 1,3-butadiene              | 54.09                 | 281000                 | 735                                       | 1.99                | -108.9                | 5                          | 170   | 550   | 1700     | 5480                        |
| 1,4-cyclohexadiene         | 80.14                 | 9010                   | 700                                       | 2.3                 | -49.2                 | 5                          | 170   | 550   | 1700     | 130                         |

| Chemical Name                 | Molar<br>mass (g/mol) | Vapor<br>pressure (Pa) | Aqueous<br>solubility (g/m <sup>3</sup> ) | Log K <sub>ow</sub> | Melting<br>point ((C) | Degradation Half-lives (h) |       |      |          | Rat oral<br>LD50<br>(mg/kg) |
|-------------------------------|-----------------------|------------------------|---|---------------------|-----------------------|----------------------------|-------|------|----------|-----------------------------|
|                               |                       |                        |   |                     |                       | Air                        | Water | Soil | Sediment |                             |
| dichloromethane               | 84.94                 | 26222                  | 13200                                     | 1.25                | -95                   | 1700                       | 1700  | 5500 | 17000    | 1600                        |
| trichloromethane              | 119.38                | 26244                  | 8200                                      | 1.97                | -63.5                 | 1700                       | 1700  | 5500 | 17000    | 1000                        |
| carbon tetrachloride          | 153.82                | 15250                  | 800                                       | 2.64                | -22.9                 | 17000                      | 1700  | 5500 | 17000    | 2350                        |
| tribromomethane               | 252.75                | 727                    | 3100                                      | 2.38                | -8.3                  | 1700                       | 1700  | 5500 | 17000    | 933                         |
| bromochloromethane            | 129.384               | 19600                  | 14778                                     | 1.41                | -87.95                | 550                        | 550   | 1700 | 5500     | 5000                        |
| bromodichloromethane          | 163.8                 | 6670                   | 4500                                      | 2.1                 | -57.1                 | 550                        | 550   | 1700 | 5500     | 430                         |
| 1,2-dichloroethane            | 98.96                 | 10540                  | 8606                                      | 1.48                | -35.36                | 1700                       | 1700  | 5500 | 17000    | 750                         |
| 1,1,2,2-tetrachloroethane     | 167.85                | 793                    | 2962                                      | 2.39                | -36                   | 17000                      | 1700  | 5500 | 17000    | 200                         |
| pentachloroethane             | 202.3                 | 625                    | 500                                       | 2.89                | -29                   | 17000                      | 1700  | 5500 | 17000    | 920                         |
| hexachloroethane              | 236.74                | 50                     | 50  | 3.93                | 186.1                 | 17000                      | 1700  | 5500 | 17000    | 5000                        |
| 1,2-dichloropropane           | 112.99                | 6620                   | 2800                                      | 2                   | -100.4                | 550                        | 5500  | 5500 | 17000    | 1947                        |
| 1,2,3-trichloropropane        | 147.43                | 492                    | 1896                                      | 2.63                | -14.7                 | 550                        | 5500  | 5500 | 17000    | 505                         |
| chloroethene (vinyl chloride) | 62.5                  | 354600                 | 2763                                      | 1.38                | -153.8                | 55                         | 550   | 1700 | 5500     | 500                         |
| trichloroethylene             | 131.39                | 9900                   | 1100                                      | 2.53                | -73                   | 170                        | 5500  | 1700 | 5500     | 4920                        |
| tetrachloroethylene           | 165.83                | 2415                   | 150                                       | 2.88                | -19                   | 550                        | 5500  | 1700 | 5500     | 2629                        |
| methoxybenzene                | 108.15                | 472                    | 2030                                      | 2.11                | -37.5                 | 17                         | 550   | 550  | 1700     | 3700                        |
| bis(2-chloroethyl)ether       | 143.02                | 206                    | 10200                                     | 1.12                | -46.8                 | 17                         | 550   | 550  | 1700     | 75                          |
| bis(2-chloroisopropyl)ether   | 171.07                | 104                    | 1700                                      | 2.58                | -97                   | 17                         | 550   | 550  | 1700     | 240                         |
| 2-chloroethyl vinyl ether     | 106.55                | 3566                   | 15000                                     | 1.28                | -69.7                 | 17                         | 550   | 550  | 1700     | 210                         |
| bis(2-chloroethoxy)methane    | 173.1                 | 21.6                   | 8100                                      | 1.26                | 0                     | 17                         | 550   | 550  | 1700     | 65                          |
| 1-pentanol                    | 88.149                | 300                    | 22000                                     | 1.5                 | -78.2                 | 55                         | 55    | 55   | 170      | 3030                        |
| 1-hexanol                     | 102.176               | 110                    | 6000                                      | 2.03                | -44.6                 | 55                         | 55    | 55   | 170      | 720                         |
| benzyl alcohol                | 108.14                | 12                     | 80  | 1.1                 | -15.3                 | 55                         | 55    | 55   | 170      | 1230                        |
| cyclohexanol                  | 100.16                | 85                     | 38000                                     | 1.23                | 25.15                 | 55                         | 55    | 55   | 170      | 1400                        |
| benzaldehyde                  | 106.12                | 174                    | 3000                                      | 1.48                | -55.6                 | 5                          | 55    | 55   | 170      | 1300                        |
| 3-pentanone                   | 86.135                | 4700                   | 34000                                     | 0.82                | -38.97                | 55                         | 170   | 170  | 550      | 2410                        |
| 2-heptanone                   | 114.18                | 500                    | 4300                                      | 2.08                | -35                   | 55                         | 170   | 170  | 550      | 1670                        |
| cyclohexanone                 | 98.144                | 620                    | 23000                                     | 0.81                | -32.1                 | 55                         | 170   | 170  | 550      | 1540                        |
| acetophenone                  | 120.15                | 45                     | 5500                                      | 1.63                | 19.62                 | 550                        | 170   | 170  | 550      | 815                         |

| Chemical Name       | Molar<br>mass (g/mol) | Vapor<br>pressure (Pa)    | Aqueous<br>solubility (g/m <sup>3</sup> ) | Log K <sub>OW</sub> | Melting<br>point (°C) | Degradation Half-lives (h) |       |       |          | Rat oral<br>LD50<br>(mg/kg) |
|---------------------|-----------------------|---------------------------|---|---------------------|-----------------------|----------------------------|-------|-------|----------|-----------------------------|
|                     |                       |                           |   |                     |                       | Air                        | Water | Soil  | Sediment |                             |
| vinyl acetate       | 86.09                 | 14100                     | 20000                                     | 0.73                | -92.8                 | 55                         | 55    | 170   | 550      | 2900                        |
| propyl acetate      | 102.13                | 4500                      | 21000                                     | 1.24                | -95                   | 55                         | 55    | 170   | 550      | 9370                        |
| methyl methacrylate | 100.12                | 5100                      | 15600                                     | 1.38                | -42.8                 | 17                         | 55    | 55    | 170      | 7872                        |
| diphenylamine       | 169.23                | 0.0612                    | 300                                       | 3.45                | 52.8                  | 5                          | 55    | 170   | 550      | 2000                        |
| aniline             | 93.12                 | 65.19                     | 36070                                     | 0.9                 | -6.3                  | 5                          | 170   | 170   | 1700     | 250                         |
| quinoline           | 129.16                | 1.21                      | 6110                                      | 2.06                | -14.85                | 55                         | 170   | 550   | 1700     | 331                         |
| thiophene           | 84.14                 | 10620                     | 3015                                      | 1.81                | -38                   | 55                         | 55    | 1700  | 5500     | 1400                        |
| benzoic acid        | 122.13                | 0.11                      | 3400                                      | 1.89                | 122.4                 | 55                         | 55    | 170   | 550      | 1700                        |
| hexanoic acid       | 116.1                 | 5                         | 958                                       | 1.92                | -3.44                 | 55                         | 55    | 170   | 550      | 6400                        |
| phenylacetic acid   | 136.15                | 0.83                      | 16600                                     | 1.41                | 77                    | 55                         | 55    | 170   | 550      | 2250                        |
| salicylic acid      | 138.12                | 0.0208                    | 2300                                      | 2.2                 | 159                   | 55                         | 55    | 170   | 550      | 891                         |
| anthracene          | 178.2                 | 0.001                     | 0.045                                     | 4.54                | 216.2                 | 55                         | 550   | 5500  | 17000    | 8000                        |
| benzo[a]pyrene      | 252.3                 | 7 x 10 <sup>-7</sup>      | 0.0038                                    | 6.04                | 175                   | 170                        | 1700  | 17000 | 55000    | n/a                         |
| chrysene            | 228.3                 | 5.7 x<br>10 <sup>-7</sup> | 0.002                                     | 5.61                | 255                   | 170                        | 1700  | 17000 | 55000    | n/a                         |
| naphthalene         | 128.19                | 10.4                      | 31  | 3.37                | 80.5                  | 17                         | 170   | 1700  | 5500     | 2400                        |
| phenanthrene        | 178.2                 | 0.02                      | 1.1                                       | 4.57                | 101                   | 55                         | 550   | 5500  | 17000    | n/a                         |
| p-xylene            | 106.2                 | 1170                      | 214.9488                                  | 3.18                | 13.2                  | 17                         | 550   | 1700  | 5500     | 4300                        |
| pyrene              | 202.3                 | 0.0006                    | 0.132                                     | 5.18                | 156                   | 170                        | 1700  | 17000 | 55000    | n/a                         |
| benzo(b)thiophene   | 134.19                | 26.66                     | 130                                       | 3.12                | 30.85                 | 170                        | 550   | 1700  | 5500     | 2200                        |
| 1-methylnaphthalene | 142.2                 | 8.84                      | 28  | 3.87                | -22                   | 17                         | 170   | 1700  | 5500     | 1840                        |
| biphenyl            | 154.2                 | 1.3                       | 7   | 3.9                 | 71                    | 55                         | 170   | 550   | 1700     | 3280                        |
| PCB-7               | 223.1                 | 0.254                     | 1.25                                      | 5                   | 24.4                  | 170                        | 5500  | 17000 | 17000    | n/a                         |
| PCB-15              | 223.1                 | 0.0048                    | 0.06                                      | 5.3                 | 149                   | 170                        | 5500  | 17000 | 17000    | n/a                         |
| PCB-29              | 257.5                 | 0.0132                    | 0.14                                      | 5.6                 | 78                    | 550                        | 17000 | 55000 | 55000    | n/a                         |
| PCB-52              | 292                   | 0.0049                    | 0.03                                      | 6.1                 | 87                    | 1700                       | 55000 | 55000 | 55000    | n/a                         |
| PCB-101             | 326.4                 | 0.00109                   | 0.01                                      | 6.4                 | 76.5                  | 1700                       | 55000 | 55000 | 55000    | n/a                         |
| PCB-153             | 360.9                 | 0.000119                  | 0.001                                     | 6.9                 | 103                   | 5500                       | 55000 | 55000 | 55000    | n/a                         |
| PCB-209             | 498.7                 | 5.02x10 <sup>-6</sup>     | 10 <sup>-6</sup>                          | 8.26                | 305.9                 | 55000                      | 55000 | 55000 | 55000    | n/a                         |

| Chemical Name                      | Molar mass (g/mol) | Vapor pressure (Pa)   | Aqueous solubility (g/m <sup>3</sup> ) | Log K <sub>ow</sub> | Melting point ((C) | Degradation Half-lives (h) |       |        |          | Rat oral LD50 (mg/kg) |
|------------------------------------|--------------------|-----------------------|--|---------------------|--------------------|----------------------------|-------|--------|----------|-----------------------|
|                                    |                    |                       |  |                     |                    | Air                        | Water | Soil   | Sediment |                       |
| total PCB                          | 326                | 0.0009                | 0.024                                  | 6.6                 | 0                  | 5500                       | 55000 | 500000 | 500000   | 1900                  |
| dibenzo-p-dioxin                   | 184                | 0.055                 | 0.865                                  | 4.3                 | 123                | 55                         | 55    | 1700   | 5500     | 1220                  |
| 2,3,7,8-tetraCDD                   | 322                | 0.0000002             | 1.93x10 <sup>-5</sup>                  | 6.8                 | 305                | 170                        | 550   | 17000  | 55000    | 0.02                  |
| 1,2,3,4,7,8-hexaCDD                | 391                | 5.1x10 <sup>-9</sup>  | 4.42x10 <sup>-6</sup>                  | 7.8                 | 273                | 550                        | 1700  | 55000  | 55000    | 0.8                   |
| 1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD             | 425.2              | 7.5x10 <sup>-10</sup> | 2.4x10 <sup>-6</sup>                   | 8                   | 265                | 550                        | 1700  | 55000  | 55000    | 6.325                 |
| OCDD                               | 460                | 1.1x10 <sup>-10</sup> | 7.4x10 <sup>-8</sup>                   | 8.2                 | 322                | 550                        | 5500  | 55000  | 55000    | 1                     |
| dibenzofuran                       | 168.2              | 0.3                   | 4.75                                   | 4.31                | 86.5               | 55                         | 170   | 1700   | 5500     | n/a                   |
| 2,8-dichlorodibenzofuran           | 237.1              | 0.00039               | 0.0145                                 | 5.44                | 184                | 170                        | 550   | 5500   | 17000    | n/a                   |
| 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran    | 306                | 2x10 <sup>-6</sup>    | 4.19x10 <sup>-4</sup>                  | 6.1                 | 227                | 170                        | 550   | 17000  | 55000    | n/a                   |
| octachlorodibenzofuran             | 443.8              | 5x10 <sup>-10</sup>   | 1.16x10 <sup>-6</sup>                  | 8                   | 258                | 550                        | 5500  | 55000  | 55000    | n/a                   |
| 4-chlorophenol                     | 128.56             | 20                    | 27000                                  | 2.4                 | 43                 | 55                         | 550   | 550    | 1700     | 500                   |
| 2,4-dichlorophenol                 | 163                | 12                    | 4500                                   | 3.2                 | 44                 | 55                         | 550   | 550    | 1700     | 2830                  |
| 2,3,4-trichlorophenol              | 197.45             | 1                     | 500                                    | 3.8                 | 79                 | 170                        | 170   | 1700   | 5500     | 2800                  |
| 2,4,6-trichlorophenol              | 197.45             | 1.25                  | 434                                    | 3.69                | 69.5               | 170                        | 170   | 1700   | 5500     | 2800                  |
| 2,3,4,6-tetrachlorophenol          | 231.89             | 0.28                  | 183                                    | 4.45                | 70                 | 550                        | 550   | 1700   | 5500     | 140                   |
| pentachlorophenol                  | 266.34             | 0.00415               | 14                                     | 5.05                | 190                | 550                        | 550   | 1700   | 5500     | 210                   |
| 2,4-dimethylphenol                 | 122.17             | 13.02                 | 8795                                   | 2.35                | 26                 | 17                         | 55    | 170    | 550      | 2300                  |
| p-cresol                           | 108.13             | 13                    | 20000                                  | 1.96                | 34.8               | 5                          | 17    | 55     | 170      | 207                   |
| dimethylphthalate (DMP)            | 194.2              | 0.22                  | 4000                                   | 2.12                | 5                  | 170                        | 170   | 550    | 1700     | 2400                  |
| diethylphthalate (DEP)             | 222.26             | 0.22                  | 1080                                   | 2.47                | -40.5              | 170                        | 170   | 550    | 1700     | 8600                  |
| dibutylphthalate (DBP)             | 278.34             | 0.00187               | 11.2                                   | 4.72                | -35                | 55                         | 170   | 550    | 1700     | 8000                  |
| butyl benzyl phthalate             | 312.39             | 0.00115               | 2.69                                   | 4.68                | -35                | 55                         | 170   | 550    | 1700     | 13500                 |
| di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP) | 390.54             | 1.33x10 <sup>-5</sup> | 0.285                                  | 5.11                | -50                | 55                         | 170   | 550    | 1700     | 25000                 |
| aldicarb                           | 190.25             | 0.004                 | 6000                                   | 1.1                 | 99                 | 5                          | 550   | 1700   | 17000    | 0.5                   |
| aldrin                             | 364.93             | 0.005                 | 0.02                                   | 6.50                | 104                | 55                         | 5500  | 17000  | 55000    | 39                    |
| carbaryl                           | 201.22             | 0.0000267             | 120                                    | 2.36                | 142                | 55                         | 170   | 550    | 1700     | 230                   |
| carbofuran                         | 221.3              | 0.00008               | 351                                    | 2.32                | 151                | 5                          | 170   | 550    | 1700     | 5                     |
| chloropyrifos                      | 350.6              | 0.00227               | 0.73                                   | 4.92                | 41                 | 17                         | 170   | 170    | 1700     | 82                    |



| Chemical Name                          | Molar<br>mass (g/mol) | Vapor<br>pressure (Pa) | Aqueous<br>solubility (g/m <sup>3</sup> ) | Log K <sub>OW</sub> | Melting<br>point (°C) | Degradation Half-lives (h) |       |       |          | Rat oral<br>LD50<br>(mg/kg) |
|--|-----------------------|------------------------|---|---------------------|-----------------------|----------------------------|-------|-------|----------|-----------------------------|
|  |                       |                        |   |                     |                       | Air                        | Water | Soil  | Sediment |                             |
| cis-chlordane                          | 409.8                 | 0.0004                 | 0.056                                     | 6                   | 103                   | 55                         | 17000 | 17000 | 55000    | 500                         |
| p,p'-DDE                               | 319                   | 0.000666               | 0.04                                      | 5.7                 | 88                    | 170                        | 55000 | 55000 | 55000    | 880                         |
| p,p'-DDT                               | 354.5                 | 0.00002                | 0.0055                                    | 6.19                | 108.5                 | 170                        | 5500  | 17000 | 55000    | 87                          |
| dieldrin                               | 380.93                | 0.0005                 | 0.17                                      | 5.2                 | 176                   | 55                         | 17000 | 17000 | 55000    | 38.3                        |
| diazinon                               | 304.36                | 0.008                  | 60  | 3.3                 | 0                     | 550                        | 1700  | 1700  | 5500     | 66                          |
| γ-HCH (lindane)                        | 290.85                | 0.00374                | 7.3                                       | 3.7                 | 112                   | 1040                       | 17000 | 17000 | 55000    | 76                          |
| α-HCH                                  | 290.85                | 0.003                  | 1   | 3.81                | 157                   | 1420                       | 3364  | 1687  | 55000    | 177                         |
| heptachlor                             | 373.4                 | 0.053                  | 0.056                                     | 5.27                | 95                    | 55                         | 550   | 1700  | 5500     | 40                          |
| malathion                              | 330.36                | 0.001                  | 145                                       | 2.8                 | 2.9                   | 17                         | 55    | 55    | 550      | 290                         |
| methoxychlor                           | 345.7                 | 0.00013                | 0.045                                     | 5.08                | 86                    | 17                         | 170   | 1700  | 5500     | 1855                        |
| mirex                                  | 545.59                | 0.0001                 | 0.000065                                  | 6.9                 | 485                   | 170                        | 170   | 55000 | 55000    | 235                         |
| parathion                              | 291.27                | 0.0006                 | 12.4                                      | 3.8                 | 6                     | 17                         | 550   | 550   | 1700     | 2                           |
| methyl parathion                       | 263.5                 | 0.002                  | 25  | 3                   | 37                    | 17                         | 550   | 550   | 1700     | 6.01                        |
| atrazine                               | 215.68                | 0.00004                | 30  | 2.75                | 174                   | 5                          | 550   | 1700  | 1700     | 672                         |
| 2-(2,4-dichlorophenoxy)<br>acetic acid | 221.04                | 0.00008                | 400                                       | 2.81                | 140.5                 | 17                         | 55    | 550   | 1700     | 375                         |
| dicamba                                | 221.04                | 0.0045                 | 4500                                      | 2.21                | 114                   | 55                         | 550   | 550   | 1700     | 1039                        |
| mecoprop                               | 214.6                 | 0.00031                | 620                                       | 3.94                | 94                    | 17                         | 170   | 170   | 1700     | 650                         |
| metolachlor                            | 283.8                 | 0.0042                 | 430                                       | 3.13                | 0                     | 170                        | 1700  | 1700  | 5500     | 2200                        |
| simazine                               | 201.7                 | 8.5x10 <sup>-6</sup>   | 5   | 2.18                | 225                   | 55                         | 550   | 1700  | 5500     | 971                         |
| trifluralin                            | 335.5                 | 0.015                  | 0.5                                       | 5.34                | 48.5                  | 170                        | 1700  | 1700  | 5500     | 1930                        |
| thiram                                 | 240.4                 | 0.00133                | 30  | 1.73                | 145                   | 170                        | 170   | 550   | 1700     | 560                         |

## La fugacità

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

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

Per ogni comparto ambientale vale la:

$$C = fZ$$

dove:

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

$f$  = fugacità (Pa)

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

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 / m<sup>3</sup> 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:**  $Z = (k_p d) / H$ 
  - $k_p$  = coefficiente di ripartizione tra fase solida e acqua,
  - $k_p = C_s/C_w$  (cm<sup>3</sup>/g o l/kg)
- \* **Biota:**  $Z = (k_b d) / H$   $d = \text{densità}$ 
  - $k_b$  = fattore di bioconcentrazione (adimensionale)
  - $\log k_b = 0.85 \log k_{ow} - 0.7$
  - $k_{ow}$  = 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)



(Dispersione  
Trasferimenti di fase  
trasformazioni ambientali)



**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 interfasi e processi di trasporto sono

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

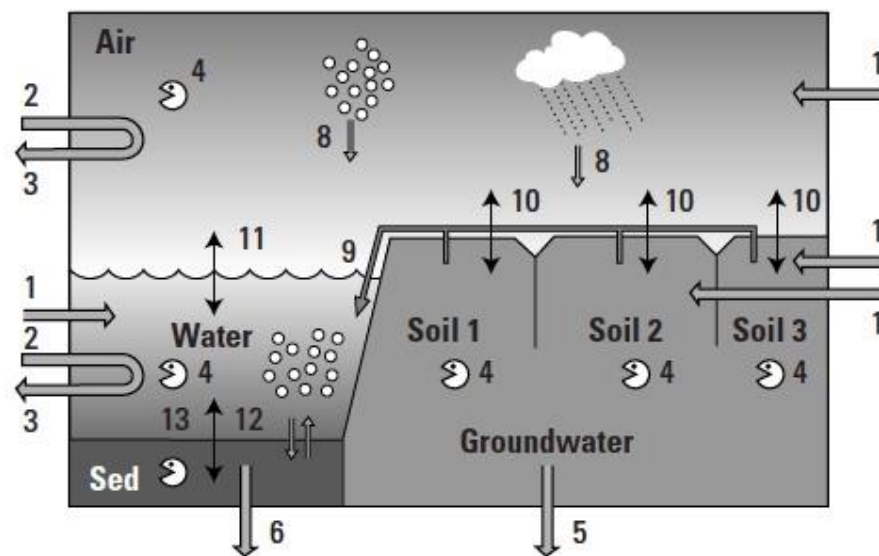


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

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

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

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

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

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

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

|                            |   |   |
|----------------------------|---|---|
| <i>LEACH</i>               | = | removal of the chemical from the upper soil layer (mol/s) |
| <i>RAIN</i>                | = | rate of wet precipitation (m/s)                           |
| <i>FR<sub>inf</sub></i>    | = | fraction of rain water that infiltrates into the soil     |
| <i>AREA<sub>soil</sub></i> | = | soil area (m <sup>2</sup> )                               |
| <i>FR<sub>w</sub></i>      | = | volume fraction of the water phase of soil                |
| <i>FR</i>                  | = | volume fraction of the solid phase                        |
| <i>K<sub>p</sub></i>       | = | soil-water partition coefficient (L/kg)                   |
| <i>RHO<sub>s</sub></i>     | = | density of the solid phase of soil (kg/L)                 |
| <i>C<sub>soil</sub></i>    | = | concentration in soil (mol/m <sup>3</sup> ). 24           |