

Valutazione del rischio chimico

CdL Magistrale Interateneo in
Analisi e Gestione dell'Ambiente
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

MODELLI MULTICOMPARTO (“*multimedia*”)

Se

Specie chimica rilasciata in più comparti simultaneamente,

o

Dopo il rilascio in un comparto, specie chimica è trasportata ad altri comparti

Allora

bisogna prender in considerazione il *trasporto tra comparti* così che si possa valutare il destino finale (“*ultimate fate*”) della specie chimica nell’ambiente complessivo: *multimedia models*

Caratteristiche, assunzioni, limiti, dati richiesti, esempi

Caratteristiche ed assunzioni

I modelli multimedia sono tipici esempi di modelli di bilancio di massa a comparto.

l'ambiente è rappresentato come un insieme di comparti omogenei (0D): un comparto per ogni mezzo in cui si assume che la specie chimica sia distribuita.

Tipicamente: **aria**, **acqua**, solidi sospesi, sedimenti, **suolo** ed organismi acquatici.

Mackay e collaboratori inizio anni '80

Van de Meent e collaboratori "Simplebox"

-> base per modello di RA "EUSES"

Mackay: inizialmente "unità di mondo"

- Ambiente generico globale
- area 1 km², altezza 6 km, 70% sup acqua

Successivamente gli utilizzatori hanno avuto la possibilità di definire più scale spaziali

Flussi di massa costanti (emissioni o importazioni) o governati da costanti di (pseudo)primo ordine (degradazione e trasporto intercomparto)

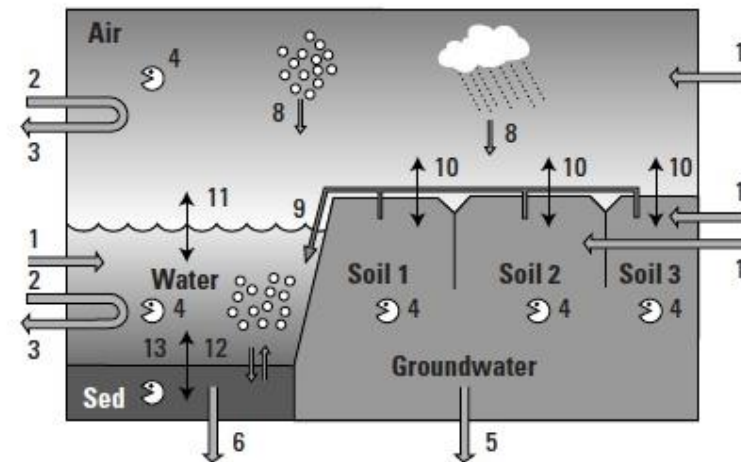
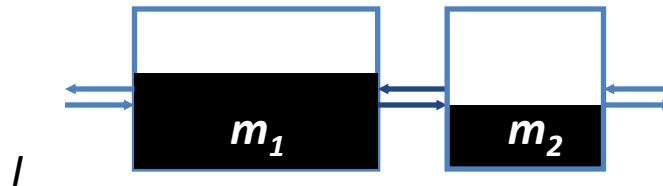


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

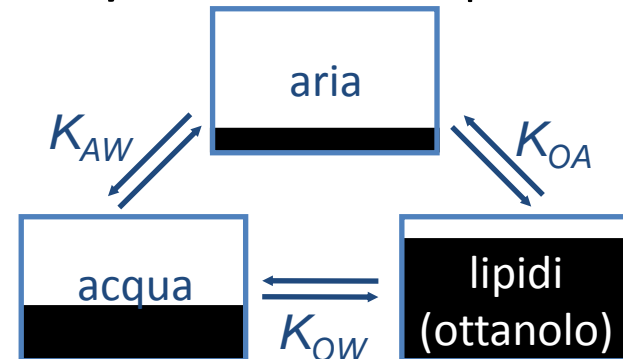
Modellizzazione multi-comparto dell'esposizione

L'approccio del Bilancio di Massa

- Un **comparto** (o scatola/box) è un componente ben mescolato di un sistema.

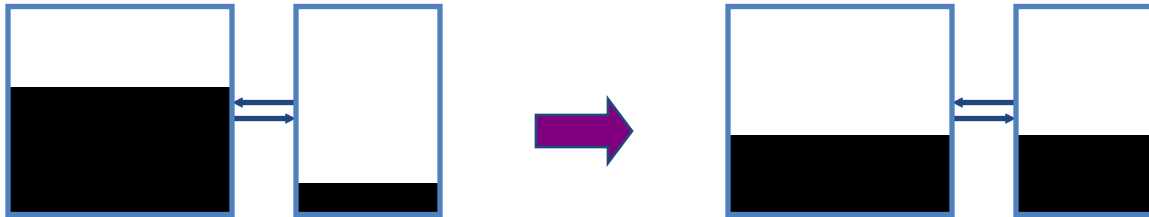


- **Bilancio di massa** differenziale: variazioni di massa
 $= dm/dt = \text{Input} - \text{Output};$
- equazioni differenziali lineari e.g. $dm_1/dt = -k_1m_1 + k_2m_2 + I$
- Un modello multi-comparto (**m. "multimedia"**) tratta vari comparti ambientali.

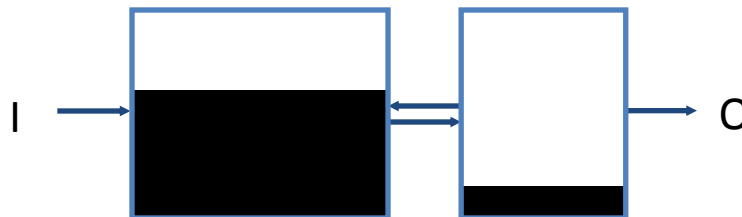


Equilibrio e stato stazionario

- equilibrio
 - equilibrio termodinamico in un sistema chiuso
 - equilibratura immediata in un sistema aperto



- stato stazionario in sistemi aperti
 - non c'è variazione di massa nel tempo: $dm/dt = 0$
 - Input = Output



Modelli multicomparto (Mackay, 1991)

- “Mondo Unitario” o unità di mondo
 - Ambiente generico globale
 - area 1 km², altezza 6 km, 70% acqua, 30% suolo
- Concetto di fugacità
 - introdotto per gas reali per tener conto delle interazioni molecolari; applicato a tutti gli altri comparti ambientali
 - tendenza di una specie chimica a fuggire dal comparto

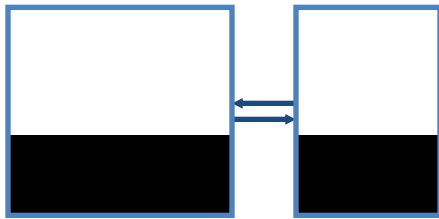
$$C = f \cdot Z$$

concentrazione = fugacità • capacità di fugacità
mol / m³ = Pa • mol / (m³ Pa)

- dipendenza dei coefficienti di partizione dalla fugacità

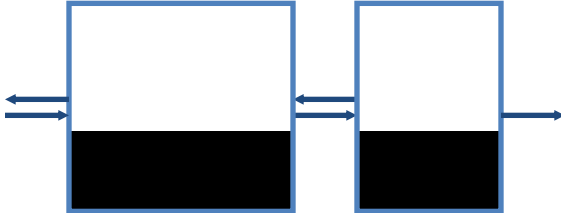
$$K_{ij} = \frac{C_i}{C_j} = \frac{f_i \cdot Z_i}{f_j \cdot Z_j} = \frac{Z_i}{Z_j} \quad (\text{all'equilibrio})$$

Multi media models Level I - IV



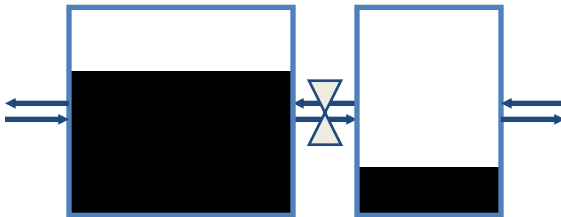
I

Closed system:
phase equilibrium (partition coefficients)



II

Open system:
same as Level I but with advective input and output
and degradation in steady-state



III & IV

Scambio di materia o
trasferimento di massa

Open system:
same as Level II but with interphase
mass transfer \Rightarrow non equilibrium

Level III: steady-state

Level IV: non steady-state

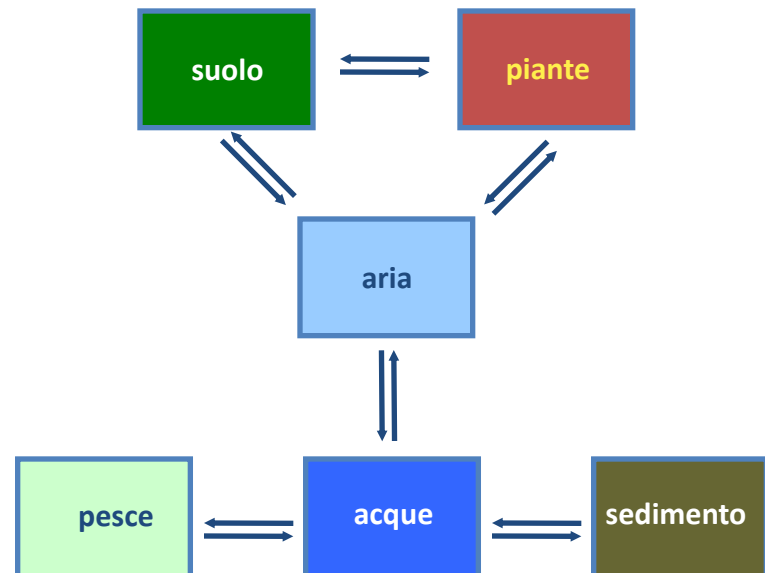
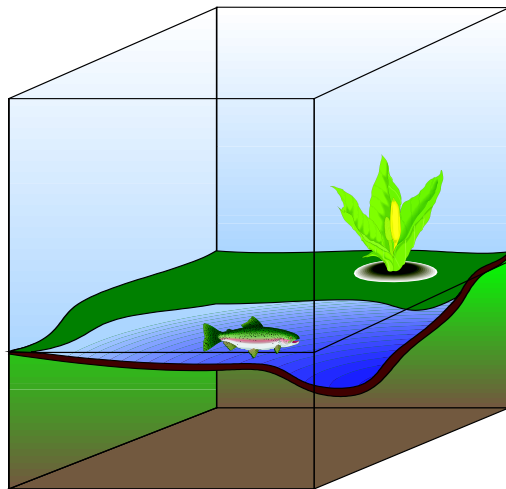
Trasferimento di massa o scambio di materia
fenomeno discende dalla legge di Fick, la quale afferma che, in presenza di un gradiente di concentrazione, il flusso diffusivo della specie tende a riequilibrare la sua concentrazione nello spazio e nel tempo.

Tra 2 fasi, il passaggio è caratterizzato da un coefficiente di trasferimento di massa

Modelli multi-media: dall'ambiente ai comparti

Background

- Le specie chimiche si rinvencono in maniera ubiquitaria
- In principio tutte le specie chimiche sono distribuite nei vari comparti a seguito di
 - advezione e dispersione col vento e le acque
 - ripartizione tra fasi



Modello “multi-media” con 4 comparti (Unità di Mondo)

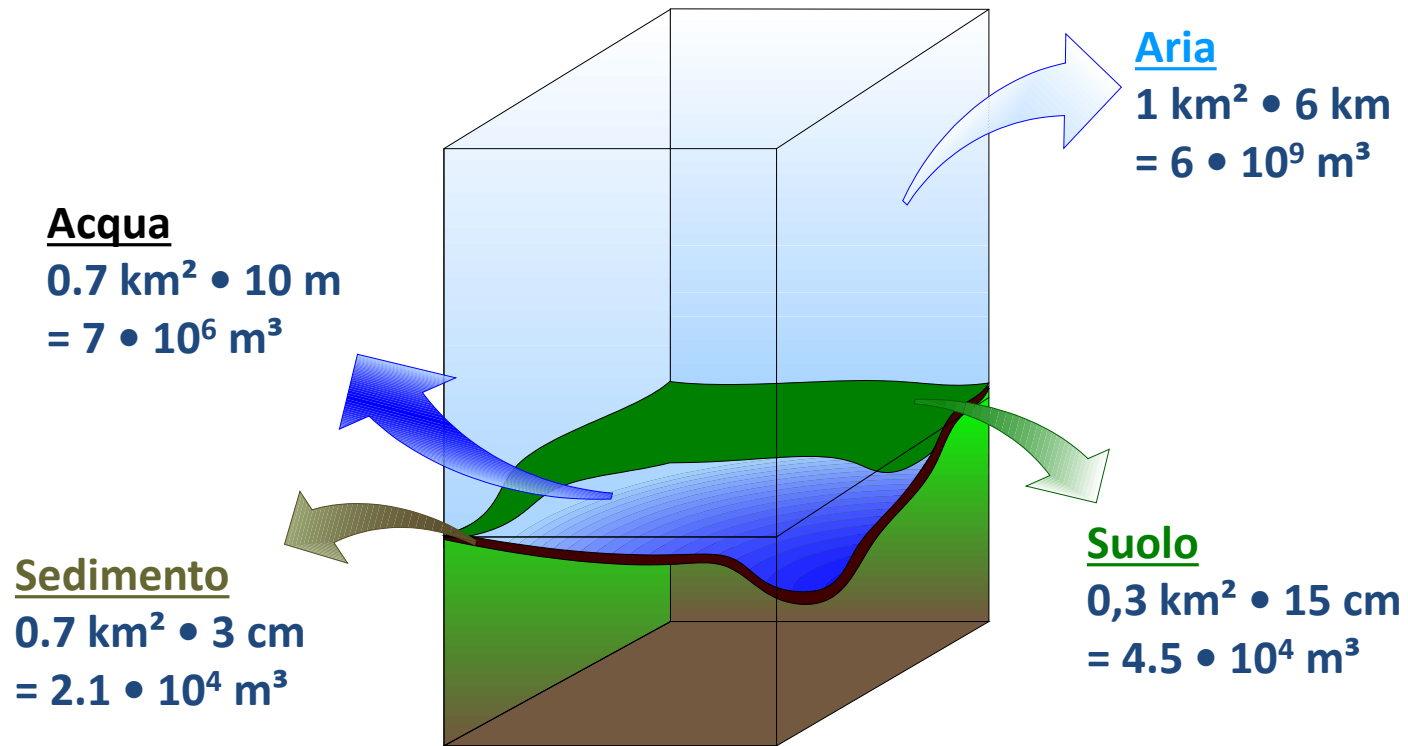
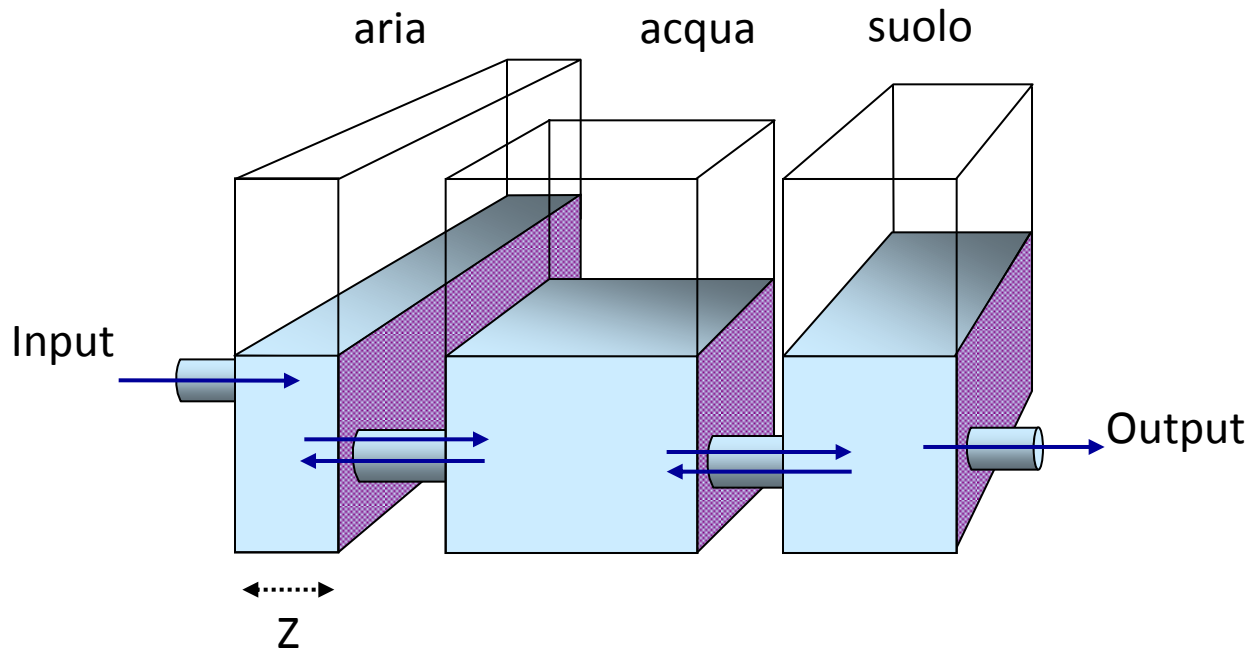


Illustrazione di modelli Livello I e II



f = fugacità

Z = capacità di fugacità

V = volume

$$C = f \cdot Z$$

$$M = C \cdot V = f \cdot Z \cdot V$$

Livello I: no input nè output

Livello II: con input e output

Modelli Multi-media

Esempio di calcolo Livello I (Unità di Mondo)

	2,3,7,8 - TCDD	LAS	BENZENE	
<i>MW</i> [g/mol]	322	348	78	
$\log K_{ow}$ [-]	6,8	2,0	2,1	
<i>VP</i> [Pa] (25°C)	2,0E-07	0	12.700	
<i>WS</i> [mg/l] (25°C)	1,9E-05	1.100	1.760	
results [%]				
	Sedimento	Suolo	Acqua	Aria

Level I model

The required input data are:

chemical name
molecular mass
temperature
water solubility
vapour pressure
log K_{ow}
Amount of chemical

Model output includes:

overall prevailing fugacity of the system
partition coefficients
Z values
concentrations and amounts in each compartment

Level II model

The following must be input:

- emission rate in place of amount of chemical
- advective inflow rates
- inflow concentrations
- reaction half-lives in each medium

Model output now also includes:

- D values (parametro di trasporto (SI unit: mol/Pa h)
- reaction and advection loss rates
- residence times

Emissioni regionali e modello di distribuzione

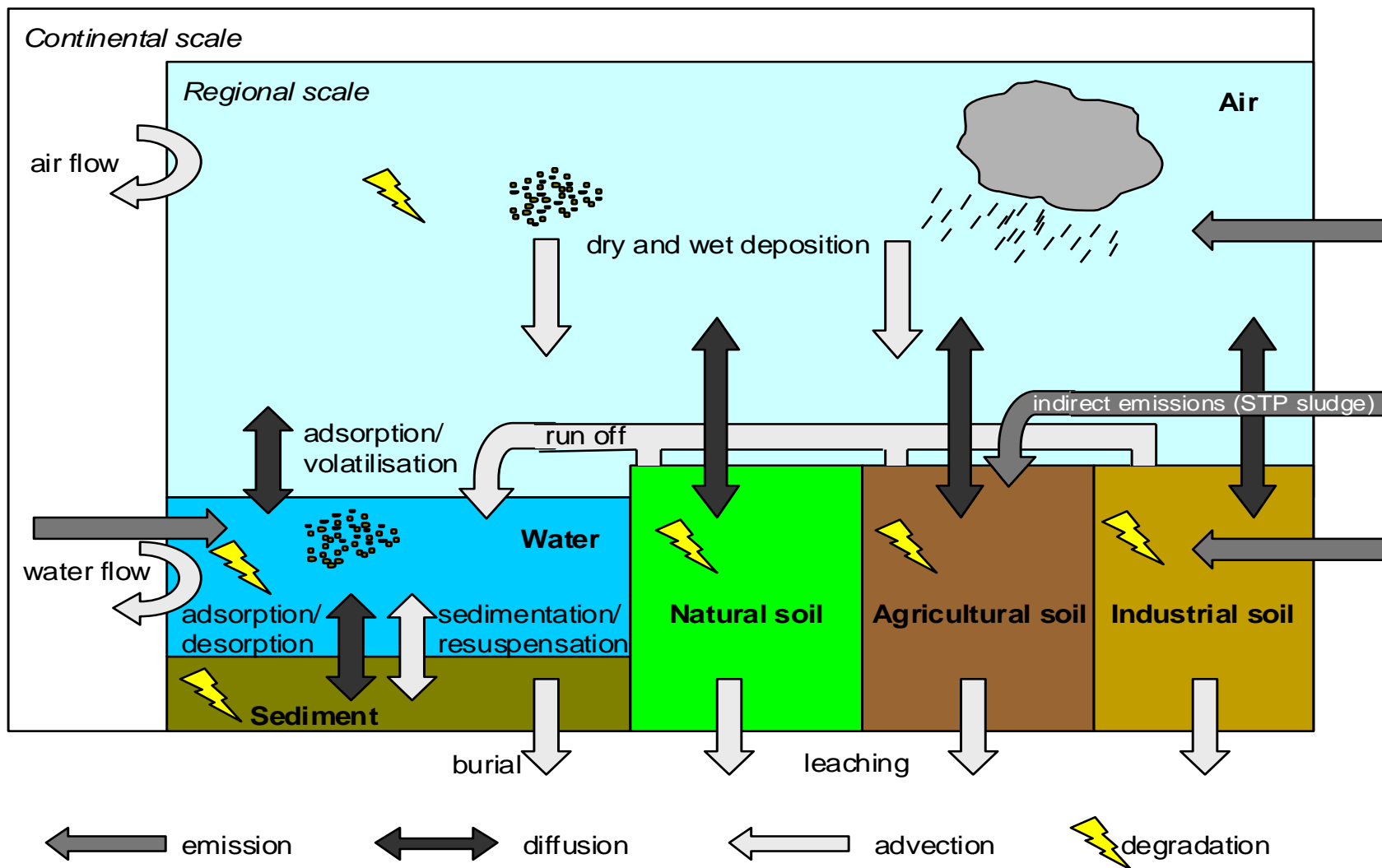
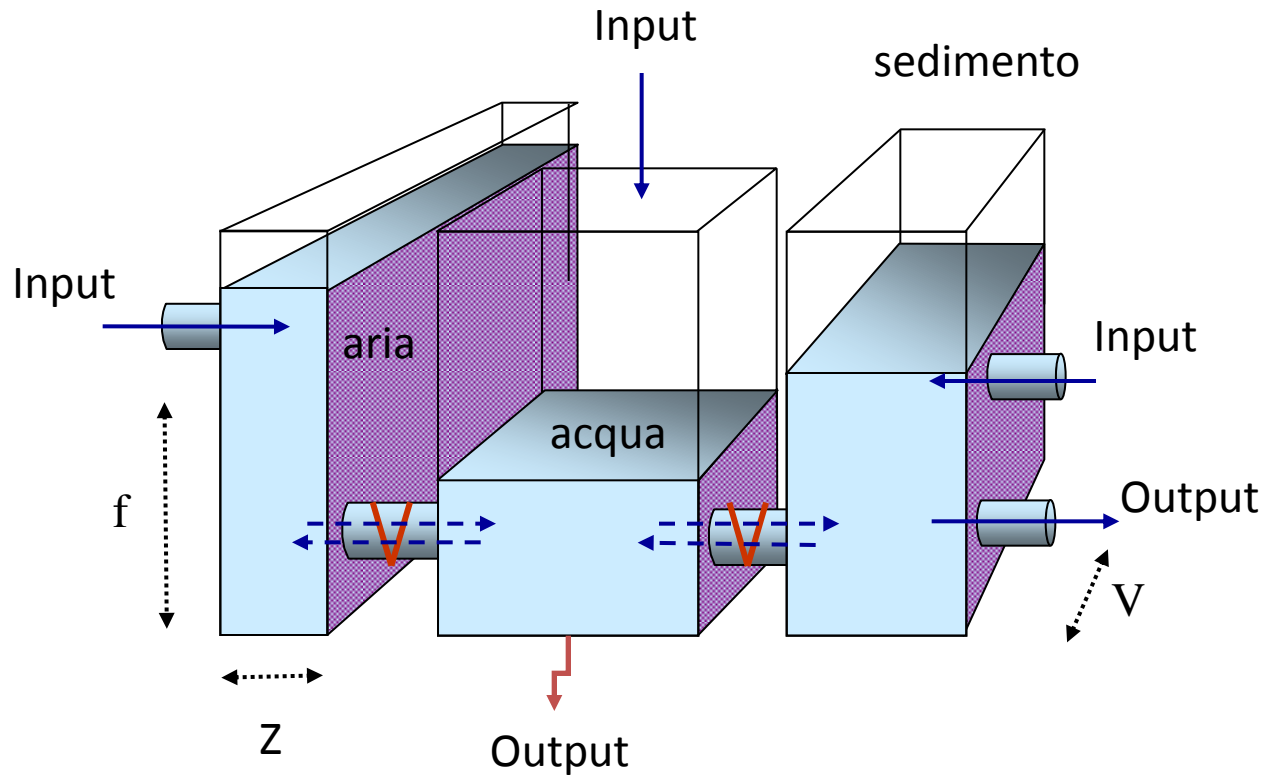


Illustrazione del Livello III



f = fugacità
 Z = capacità di fugacità
 V = volume

V = valvola (== resistenza)

Level III model

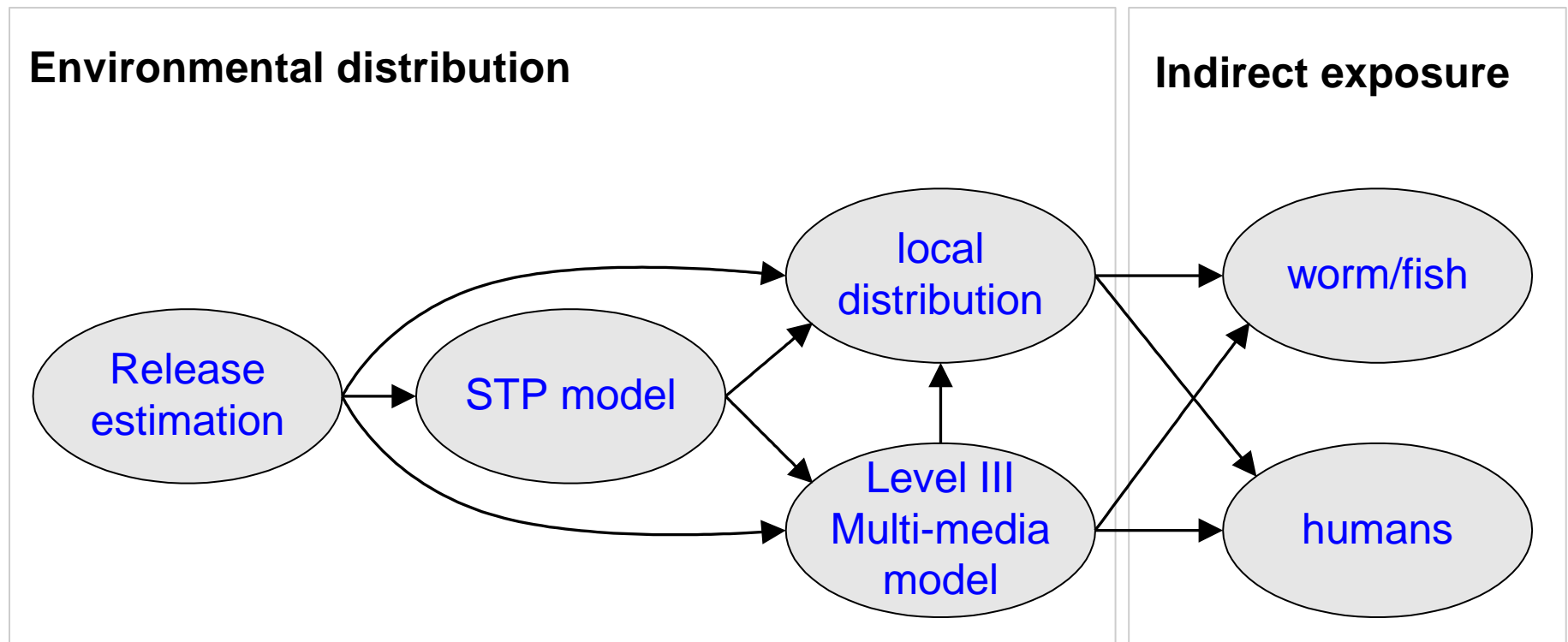
In addition to the data required for Level II the following must be input:
emissions, and advective inflow rates and concentrations to each medium
intermedia transfer rates

- air side air-water mass transfer coefficient
- water side air-water mass transfer coefficient
- rain rate
- aerosol deposition
- soil air phase diffusion mass transfer coefficient
- soil water phase diffusion mass transfer coefficient
- soil air boundary layer mass transfer coefficient
- sediment-water mass transfer coefficient
- sediment deposition
- sediment resuspension
- soil water runoff
- soil solids runoff
- sediment burial

Model output now also includes:
fugacity of each compartment

European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES)

Struttura del Modello



Local emission and distribution pathways

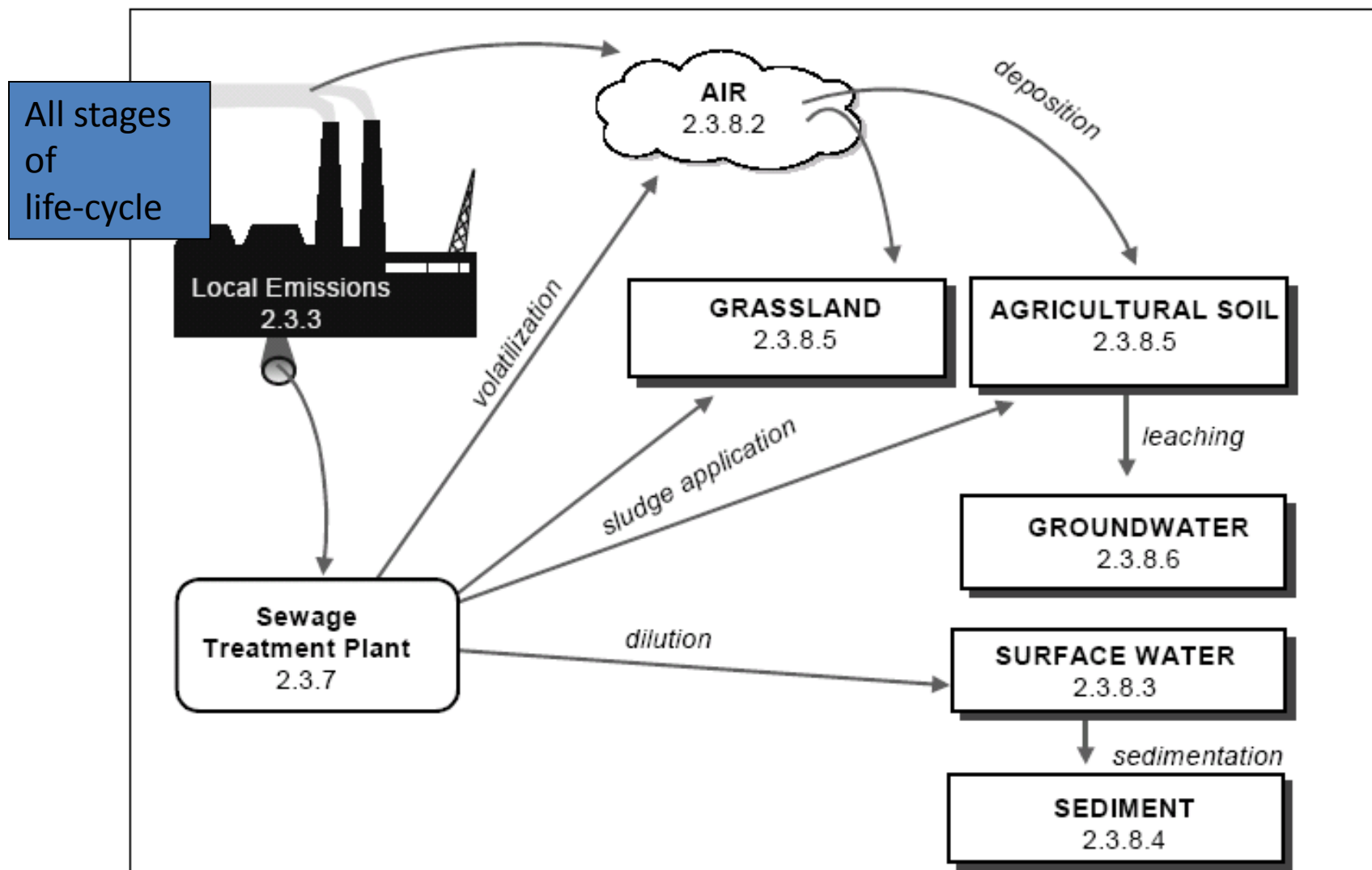


Figure 7 Local relevant emission and distribution routes

Classificazione dei modelli

Livello 1: descrive partizione all'equilibrio di un quantitativo di specie chimica tra diversi comparti

Livello 2: simula situazione in cui una specie chimica è immessa in modo costante in un ambiente multicomparto in cui avvengono partizione, advezione e degradazione, il trasporto è istantaneo e si mantiene l'equilibrio termodinamico

Livello 3: cinetiche di trasporto realistiche (non equilibrio TD) e stato stazionario per tutti i comparti

Livello 4: restituisce concentrazioni al variare del tempo (stato non stazionario)

Table 4.3. Hierarchy of multimedia models with corresponding information requirements and model output (adapted from Mackay and Paterson [57]). With permission.

Level	Type	Information needed	Outcome
I	equilibrium, conservative ^a	<ul style="list-style-type: none"> - physicochemical properties - model environment parameters - amount of chemical in the system 	<ul style="list-style-type: none"> - distribution of the chemical between the compartments
II	equilibrium, non-conservative	<ul style="list-style-type: none"> - Level I + - overall discharge rate - transformation and advection rates in different compartments 	<ul style="list-style-type: none"> - distribution between compartments - environmental lifetime
III	steady-state, non-conservative	<ul style="list-style-type: none"> - Level II + - compartment specific discharge rates - realistic intermedia transfer rates 	<p>more accurate estimation of:</p> <ul style="list-style-type: none"> - lifetime - chemical quantities - concentrations in different compartments
IV	non-steady-state, non-conservative	<ul style="list-style-type: none"> - as Level III 	<ul style="list-style-type: none"> - time-dependent concentrations - time to steady-state - clearance time

^a Conservative or non-conservative in the sense that degradation of the chemical is (or is not) possible.