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

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)

Trasporto tra comparti

Diffusione e avvezione

http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/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**

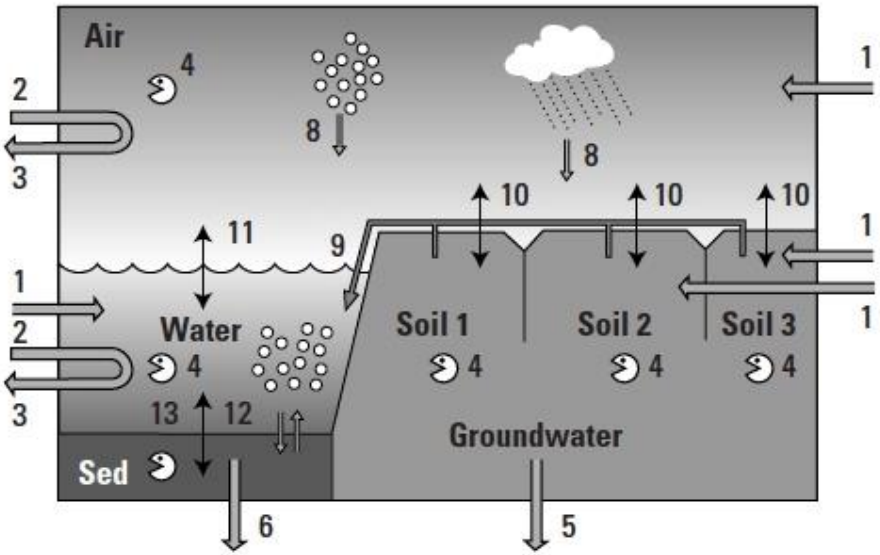


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

http://chemistry-chemists.com/chemister/Ekologie/handbook-of-chemical-mass-transport-in-the-environment.pdf

Modello Simplebox, da cui derivano moduli di EUSES
https://www.rivm.nl/en/soil-and-water/simplebox

SUMMARY

This document describes the technical details of the multimedia fate model SimpleBox, version 1.0 (930801). SimpleBox is a multimedia box model of what is commonly referred to as a "Mackay-type" model; it assumes spatially homogeneous environmental compartments (air, water, suspended matter, aquatic organisms, sediment, three soil compartments). The model takes emission rates and rate constants for transport and transformation of micropollutants as input and computes concentrations in the environment as output. SimpleBox is a generic model in the sense that it can be customized to represent specific environmental situations. In its default setting, the SimpleBox computation represents the behavior of micropollutants in an open system, resembling The Netherlands. The Mackay concept of sequentially carrying out the modeling procedure at different stages of conceptual sophistication or "levels", is adopted. In SimpleBox, the lowest level is the non equilibrium, steady-state computation (level 3). In addition to this, the quasi-dynamic response to changes is the loadings (non equilibrium, non steady-state, or level 4) can be computed. Computation of mass flows and concentration levels in SimpleBox is done with concentration-based "piston velocity" type mass transfer coefficients [$m.s^{-1}$]. Transfer and transformation phenomena are treated as simple pseudo first-order processes.

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

…continua

SimpleBox was developed to be used as a scientific instrument --to explain why, in what way and to what extent the fate of different chemicals in a multimedia environment may be different; or to explain why, in what way and to what extent the fate of one chemical may be different in different environmental situations. The present version of the model was prepared to serve as a means to support regulatory decision making in The Netherlands:

- for estimation of real-world intermedia concentration ratios of existing chemicals, as a means to harmonize independently derived quality objectives for air, water, sediment and soil;
- for estimation of regional-scale PEC/NEC-quotients of existing chemicals, as indices for prioritization.

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

Volatilizzazione e assorbimento di gas (11)

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

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

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

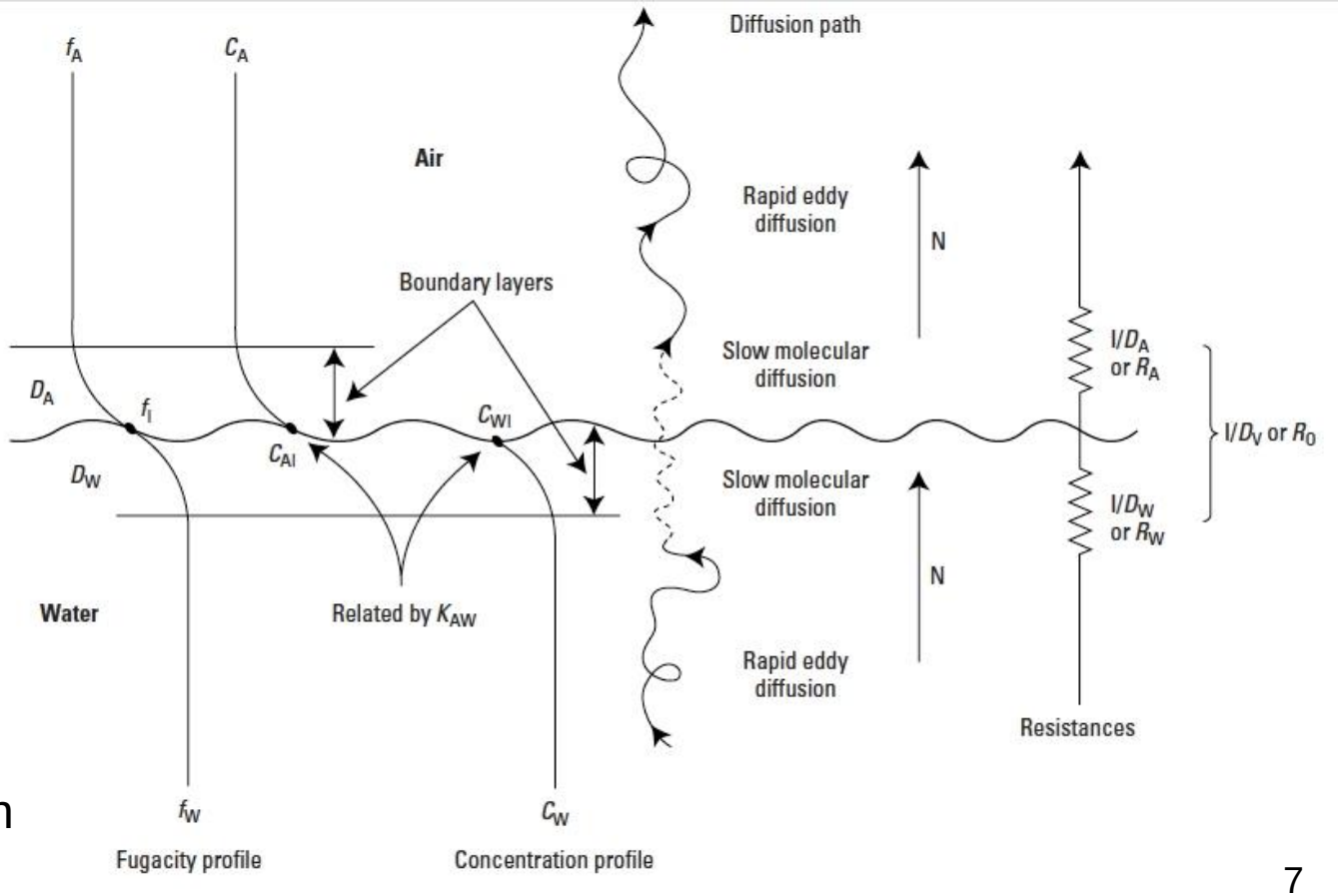


Figure 3.12. Mass transfer of a chemical between two phases, air and water, according to the two resistances concept described by Mackay [1]. With permission.

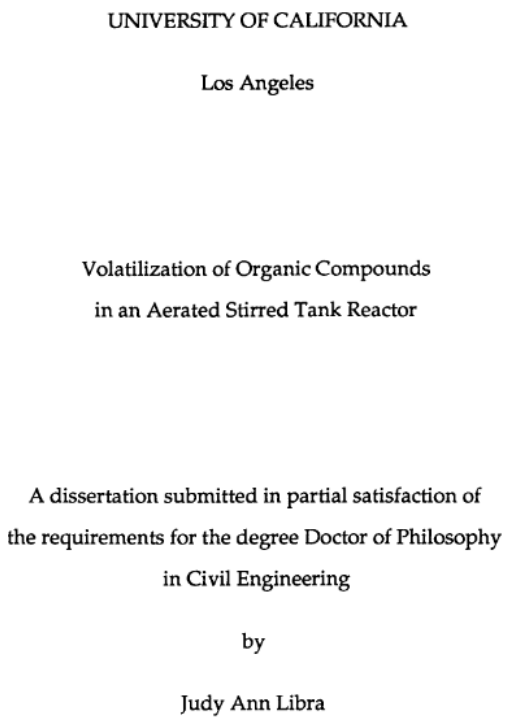
All'interfase le conc. della specie chimica in aria e acqua sono all'equilibrio e le fugacità sono uguali. Il trasferimento di massa (volatilizzazione o assorbimento di gas) è quantificato con un coefficiente di trasferimento complessivo (dimensioni m/s).

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

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

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

Volatilization of Organic Compounds in an Aerated Stirred Tank Reactor
http://www.seas.ucla.edu/stenstro/d/d11.pdf



UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Los Angeles

Volatilization of Organic Compounds

in an Aerated Stirred Tank Reactor

A dissertation submitted in partial satisfaction of

the requirements for the degree Doctor of Philosophy

in Civil Engineering

by

Judy Ann Libra

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Volatilizzazione: processo di rimozione del primo ordine

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

Costante di velocità di volatilizzazione

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

k_{volat}	=	pseudo first-order rate constant for volatilization from water (1/s)
K_{water}	=	water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
$AREA_{water}$	=	area of the air-water interface (m^2)
$VOLUME_{water}$	=	volume of the water compartment (m^3)
$DEPTH_{water}$	=	depth of the water column (m).

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

VOLAT= dC/dt -> t ½ tempo di emivita

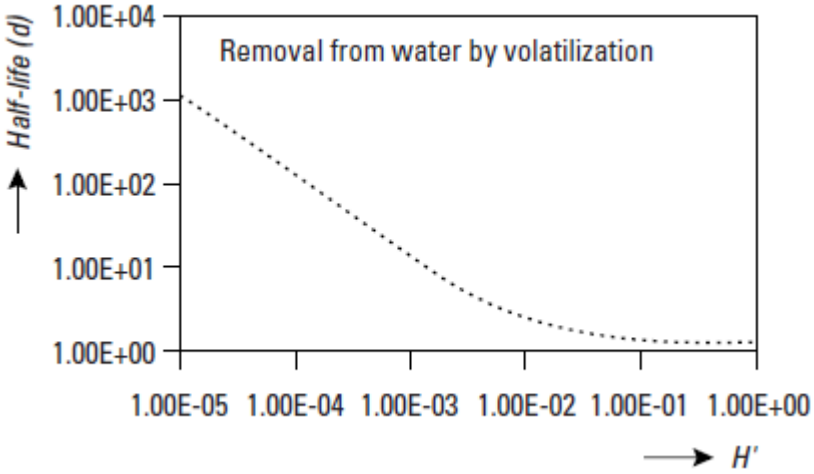


Figure 3.13. Half-lives for the removal of a substance by volatilization from a body of water (depth 2 m), plotted for different values of the dimensionless Henry's law constant.

Approcci simili per la volatilizzazione da suoli o superfici di vegetali

Trasporto 4. Run-off (deflusso) dal suolo

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

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

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

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

$RUN\text{-}OFF$	=	mass flow of chemical due to run-off from soil to water (mol/s)
$RAIN$	=	rate of wet precipitation (m/s)
FR_{run}	=	fraction of rainwater that infiltrates into soil i
FR_w	=	volume fraction of the water phase of soil
FR_s	=	volume fraction of the solid phase of soil
K_p	=	soil-water partition coefficient (L/kg)
RHO_s	=	density of the solid phase of soil (kg/L)
$EROSION_{soil\ i}$	=	rate at which soil is washed from soil i into surface water (m/s)
$AREA_{soil}$	=	soil area (m^2)
C_{soil}	=	concentration in soil (mol/m^3)

Trasporto 4. Scambio sedimento-acqua

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

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

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

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

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

SED = removal of the chemical from water by sedimentation (mol/s)

$SETTL_{vel}$ = gross settling velocity of suspended particles (m/s)

$AREA$ = area of the sediment-water interface (m^2)

$SUSP$ = concentration of suspended particles in the water column (kg/m^3)

C_{susp} = concentration in suspended particles (mol/kg)

K_p = suspended matter-water partition coefficient (m^3/kg)

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

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

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

$RESUSP_{rate}$ = resuspension rate (m/s)
C_{sed} = concentration in sediment matter (mol/m^3).

Hg nel golfo di Trieste

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

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

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

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

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

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

$ADSORB_{sed}$ = removal of the chemical from water by direct adsorption onto the sediment (mol/s)

kws_{water} = partial mass-transfer coefficient on the water side of the sediment-water interface (m/s)

kws_{sed} = partial mass-transfer coefficient on the pore water side of the sediment-water interface (m/s)

$AREA_{sed}$ = total area of the system (air-water and air-soil interfaces in m^2)

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

$DESORB_{sed}$ = removal of the chemical from sediment by direct desorption to water (mol/s)

$K_{sed\text{-}water}$ = dimensionless sediment-water partition coefficient

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

Hydrophobic Organic Contaminats

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

http://pubs.acs.org.px.units.it/doi/pdf/10.1021/es100818w

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

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

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

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

BIOACCUMULO

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

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

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

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

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

Quanto un composto venga accumulato o escreto e attraverso quali percorsi espositivi avvenga il **bioaccumulo, dipende dalle diverse specie di organismo.**

Le concentrazioni in un organismo posson esser inferiori a quelle delle prede se i meccanismi di biotrasformazione per i contaminanti sono efficienti, generando una "**diluizione trofica**".

L'assunzione di specie chimiche dal biota avviene attraverso diversi percorsi (aria, acqua, suoli o sedimenti) e ciascun processo dipende da **fattori ambientali e fisiologici.**

I **mammiferi** respirano **aria** (chemicals nell'aria),
i **pesci** ventilano **l'acqua** per il fabbisogno di ossigeno (chemicals nelle acque per sversamenti accidentali o per contaminanzioni ubiquitarie)
Organismi terrestri esposti a **spray** di pesticidi o a contaminanti per sversamenti su **suoli** contaminati.
Organismi posson assorbire inquinanti attraverso **cibo** contaminato
Le **piante** possono ricevere contaminanti attraveso, **suolo**, **acqua** o **aria**.

Diversi modelli di bioaccumulo, con **assunzione ed escrezione**

Processi di bioaccumulo acquatico

Studi su pesci, ma anche (meno) su fito- e zoo-plankton, molluschi etc.

RA e classificazione PBT si riferisce a bioaccumulo su pesci -> focalizzazione su questi organismi bersaglio

Organismi acquatici: spesso la più significativa via d'esposizione ed escrezione è attraverso l'acqua .
La bioconcentrazione è il risultato netto di processi di assunzione, distribuzione e escrezione attraverso l'esposizione all'acqua.

Il **fattore di bioconcentrazione**, si riferisce a conc. allo stato stazionario nell'organismo (Co) e nell'acqua (Cw)

$$BCF = C_o / C_w$$

Il **fattore di bioaccumulo** si riferisce allo stesso rapporto, ma considerando a tutte le vie d'esposizione

$$BAF = C_o / C_w$$

Il fattore di biomagnificazione si riferisce al caso in cui il cibo è la maggior via di bioaccumulo

$$BMF = C_o / C_{food}$$

Processi di uptake

Diversi processi di assunzione di chemicals negli organismi: passaggio del composto attraverso membrana biologica.

Principale processo è la *diffusione passiva* (specie organiche, metalli e organometalli); di solito trattando di diffusione si parla di gradienti di concentrazione, ma in contesti di bioaccumulo è rilevante la fugacità. Gli organismi han maggior capacità per unità di volume di immagazzinare contaminanti che comparti ambientali (metalli posson legarsi/esser immagazzinati da proteine/metallotioneine, organici da lipidi, organomet da ambedue).

fugacità = concentrazione / capacità di «immagazzinamento o fugacità» es. acqua e organismo

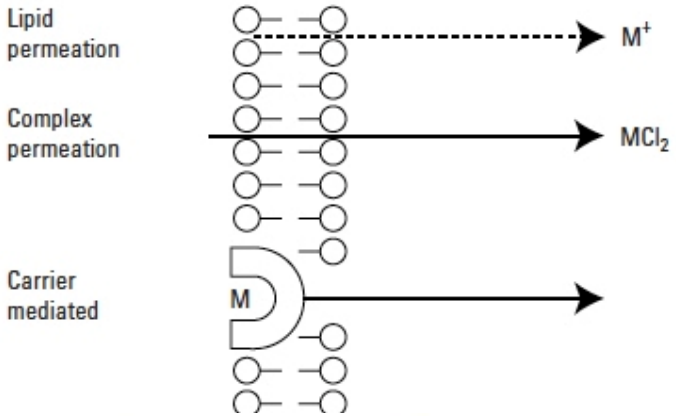
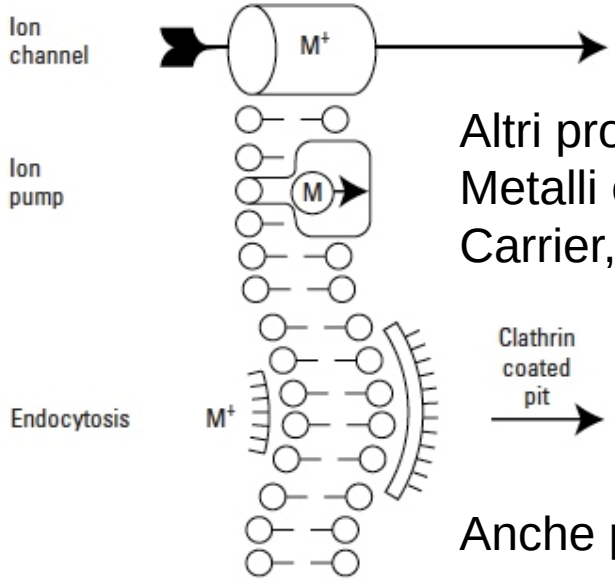


Figure 3.14. Different mechanisms of membrane passage for xenobiotic contaminants. M can be either a metal, an organometal or an organic chemical. From Phillips [20]. With



Altri processi
Metalli e complessi
Carrier, canali ionici.

Anche processi attivi

Processi di eliminazione

Diversi processi generano la diminuzione delle concentrazioni degli inquinanti in un organismo.

MECCANISMI PASSIVI ED ATTIVI

Specie idrofobiche spesso escrete tramite **processi passivi** (acqua o feci)

Crescita

Trasferimento riproduttivo (latte etc.)

Biotrasformazione (prodotti in genere più idrofili) riduce conc. di *parent compounds*

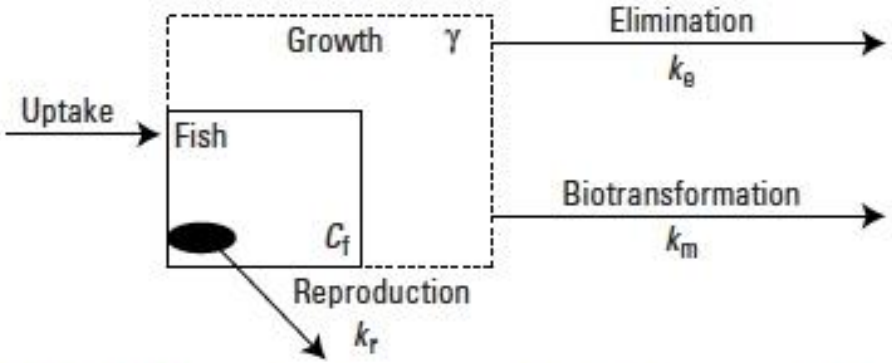


Figure 3.15. Different processes which reduce the concentration of xenobiotic contaminants in an organism (C_f): physico-chemical elimination (k_e), biotransformation (k_m), growth (γ) and reproduction (k_r). From [22]. With permission. Copyright 1992 American Chemical Society.

Bioconcentrazione

Risultato netto di processi di uptake, distribuzione, eliminazione di specie chimica a seguito di esposizione aquatica (è fz di molti fattori chimico-fisici e fisiologici).

Per specie organiche, che bioconcentrano in tessuti lipidici da e verso l'acqua principalmente per processi di scambio passivo, l'entità della bioconcentrazione dipende ampiamente dalla idrofobicità espressa dal coeff. di partizione n ottanolo-acqua Kow e dal contenuto di lipidi nell'organismo.

Per i metalli c'è una maggior dipendenza da processi fisiologici ; processi di uptake e eliminazione attivi e la *possibilità di indurre la sintesi di proteine* per l'immagazzinamento di metalli (metallotioneine) son manifestazioni di processi che possono variare tra organismi diversi. Proprietà importante è la somiglianza di ioni di metalli con ioni di elementi essenziali (es. Cd e Ca).

Rel inversa tra BCF o BAF e Concentrazione di esposizione a metalli

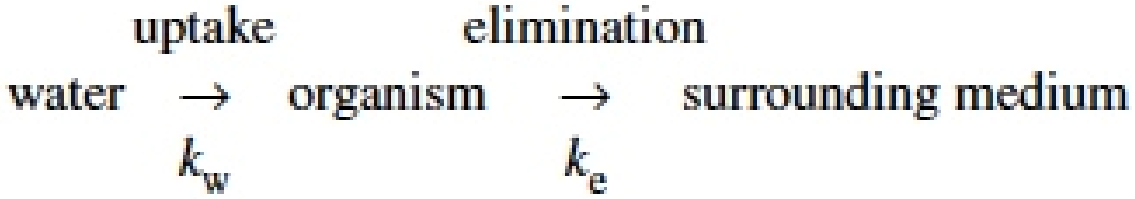
BCF per basse concentrazioni di esposizione ambientali può essere anche 300 000, ma non rappresentativo per situazioni di pericolo.

Esistono per organismi acquatici meccanismi attivi di eliminazione o immagazinamento Importano geochimica delle acque, meccanismi di membrana, meccanismo di trasferimento. Processi fisiologici renali, branchiali, biliari per la detossificazione.

Storage

Modello a un comparto

Concentrazione della specie chimica nell'acqua non è influenzata dall'organismo -> modello a 1 comparto



Aumento o diminuzione concentrazione della specie chimica in un organismo acquatico si descrive con

$$dC_o / dt = k_w C_w - k_e C_o \qquad (3.30)$$

where

C_o	=	the concentration of the chemical in the organism (mol/kg)
C_w	=	the concentration of the chemical in water (mol/L)
k_w	=	the uptake rate constant from water (L/(kg·d))
k_e	=	the overall elimination rate constant (1/d).

Costanti di velocità di uptake per diversi chemicals (benzeni, bifenili, fenoli etc.) idrofobici sono simili per un organismo, per metalli e organometalli dipendono da presenza di leganti idrofilici (citrati) o idrofobici (xantati); in genere per metalli queste costanti son più basse che per i composti organici

Table 3.2. Uptake rate constants of xenobiotics in various aquatic organisms [25,26].

Compound	Species	Uptake rate constant (L/(kg·d))
Metals		
Chromium	trout	0.12 - 0.5
Cadmium	trout	0.003 - 0.12
Cadmium + 0.1 mM EDTA	trout	< 0.015
Cadmium + 1 mM Citrate	trout	3
Cadmium + 0.1 mM Potassiumethylxanthate	trout	0.3
Organic chemicals		
Phenol	trout	20-50
Halogenated phenols	trout	200-450
Polychlorinated biphenyls	trout	200-450
Polychlorinated benzenes	trout	200-450
Organometals		
Triphenyltin	trout	0.1 - 5
Tributyltin	trout	4 - 30
Tributyltin	oyster	75 - 1000
Tributyltin	mussel	70 - 17,290
Tributyltin	clam	250
Tributyltin	amphipod	70 - 1230
Tributyltin	snail	1.8 - 9.5
Tributyltin	crab	0.11 - 1000

Eliminazione attraverso più vie: k_r superficie respiratoria / k_f feci / k_m metabolismo / k_g diluzione con crescita / k_p riproduzione

$$k_e = k_r + k_f + k_m + k_g + k_p$$

Table 3.3. Elimination rate constants of xenobiotics in various aquatic organisms [21,26].

Compound	Species	Elimination rate constant (1/d)
Metals		
Chromium	trout	0.03 - 0.7
Cadmium	trout	0.003
Nickel	trout	0.01
Organic chemicals		
DDT	trout	0.01
Lindane	trout	0.06
Phenol	trout	> 0.06
Chlorophenols	trout	> 0.7
Polychlorinated biphenyls	trout	< 0.0001 - 0.3
Polychlorinated benzenes	trout	< 0.003 - 0.7
Organometals		
Methylmercury	trout	0
Triphenyltin	guppy	0.005 - 0.014

k_e e k_w sono indipendenti da conc in acqua e nell'organismo; dipendono da organismo e da caratteristiche della specie chimica

Se esposizione continua di organismo C_w= cost

https://answers.yahoo.com/question/index?qid=20090311091808AAZmgRb

$$C_o(t) = (C_w k_w /) k_e [1 - e^{-k_e t}]$$

Se C_w varia nel tempo, soluzioni numeriche
All'inizio eliminazione considerata trascurabile, e kw derivabile con

$$C_o = k_w C_w t$$

Per t -> infinito, e- k_e t -> 0, stato stazionario:

$$\mathrm{BCF} = C_o / C_w = k_w / k_e$$

Bioconcentrazione C_o/C_w allo stato stazionario

Esposizioni di breve periodo, se C_w-> 0, chemical eliminato da organismo con C_w=0 , integrazione di (3.30)

$$C_o(t) = C_o(t=0)\, e^{-k_e t}$$

C_o (t=0) conc di organismo al tempo di inizio di eliminazione

Emivita biologica $t_{1/2}$ derivabile da costante di velocità di eliminazione
Quando $C_o(t_{1/2}) = 1/2 C_o(t=0)$
$t_{1/2} = \ln 2 / k_e$

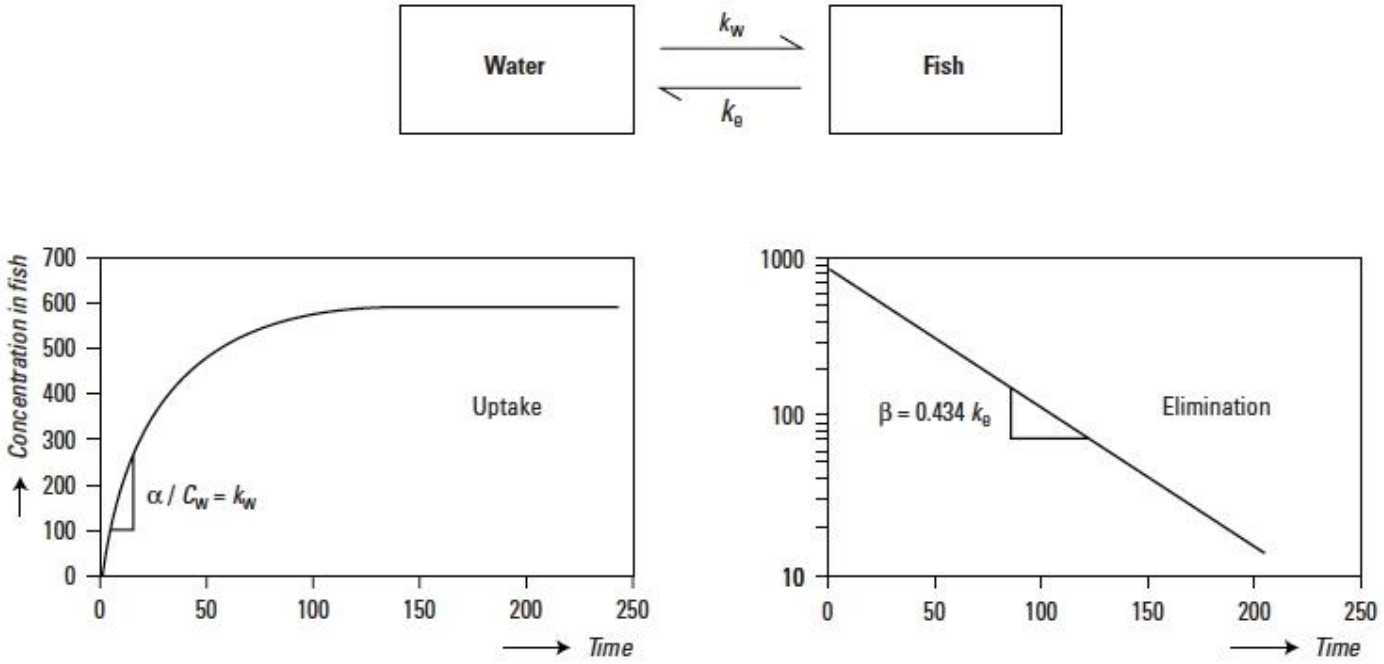


Figure 3.16. Hypothetical curves for a first-order one-compartment bioaccumulation model, in which k_w is the uptake rate constant and k_e is the elimination rate constant. α is the slope from which k_w is determined, β is the slope from which k_e is determined. From [25]. With permission.

Costanti di uptake aumentano con K_{ow} per organici, costanti per idrofobici con log K_{ow} > 3-4. BCF è rapporto tra k_w e k_e, quindi aumentano col K_{ow} per composti idrofobici

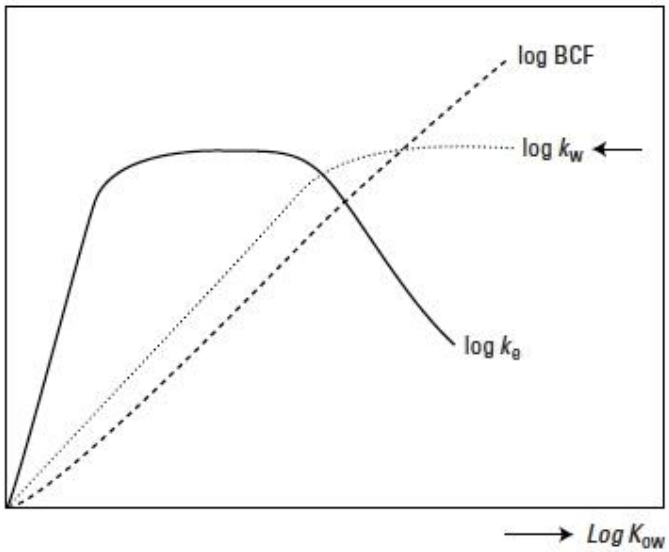


Figure 3.17. The relationship of k_w, k_e and BCF with hydrophobicity (K_{ow}) for organic chemicals. From [27]. Copyright ©1986. Reprinted by permission of Alliance Communications Group, Allen Press, Inc.

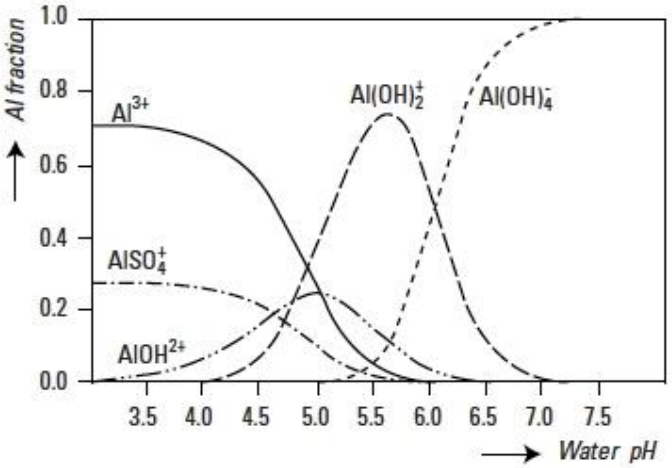


Figure 3.18. The chemical speciation of aluminium (Al) is influenced by salinity, pH and ligand. The pH-dependent activities of the different Al forms in the surrounding water have been plotted. From [32]. With permission.

L’uptake per organismi acquatici avviene prevalentemente attraverso le superfici respiratorie.
Poiché organismi di dimensioni maggiori hanno superfici respiratorie relativamente più piccole rispetto a organismi più piccoli, si è dimostrato che la costante di velocità di uptake per diverse classi di peso dipende dalle dimensioni del pesce.
Ciò si interpreta considerando che organismi più grandi in genere richiedono meno ossigeno per unita’ di volume per i processi metabolici. Lo scambio di specie chimiche è in relazione con la superficie di scambio secondo la legge di Fick, quindi gli organismi piccoli assorbono ed eliminano più rapidamente che organismi acquatici di dimensioni maggiori.
Es
k_w per guppy *Poecilia reticulata* (0,1 g) ca 1000 L/(kg d)
k_w per trota iridea *Oncorhynchus mykiss* (750 g) ca 50 L/(kg d)

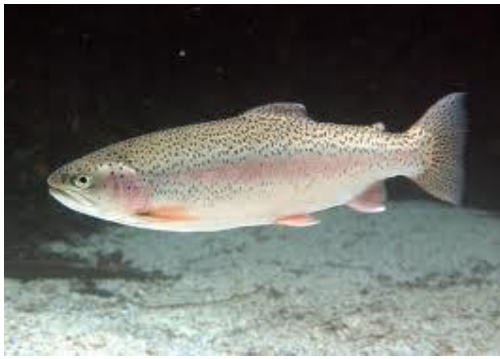


Table 7.8. The relationship between surface area and volume of species.
For the sake of simplicity, the shape of species is taken to be cubic.

Edge (mm)	Surface area (mm^2)	Volume (mm^3)	Surface/ Volume ratio	Examples
0.001	$6x10^{-6}$	10^{-9}	6000	cells/bacteria
0.01	$6x10^{-4}$	10^{-6}	600	algae (*Chlorella* sp.) and fungi (*Penicillium* sp.)
0.1	$6x10^{-2}$	10^{-3}	60	protozoans (*Paramecium* sp.)
1	6	1	6	nematodes and crustaceans (e.g. *Ceriodaphnia dubia*)
10	$6x10^{2}$	10^{3}	0.6	earthworms/small fish (e.g. guppy)
100	$6x10^{4}$	10^{6}	0.06	rainbow trout/pigeon
1000	$6x10^{6}$	10^{9}	0.006	sharks/cows

Relazioni allometriche in dipendenza del peso W del pesce. Per specie organiche idrofobiche con log k_{ow}>3

$$k_w = (550 \pm 16) W^{-0.27 \pm 0.05}$$

2.1 Allometria

Lo studio delle strutture e dei processi biologici in relazione alle dimensioni degli esseri viventi, definito allometria, dal greco *allos*, "altro" e *metros*, "misura", ha portato alla formulazione di numerose relazioni sperimentali tra i parametri che caratterizzano gli esseri viventi. Gli studi effettuati interessano diversi tipi di organismi (animali, piante e microorganismi) e vari livelli di complessità (dal livello cellulare a quello ecosistemico).

Buona parte delle relazioni allometriche è descritta da leggi di potenza, della forma $Y \propto Y_0 M^b$, dove M è la massa corporea, Y è il parametro biologico di interesse, e Y_0 e b sono due costanti caratteristiche della legge.

Mentre Y_0 è molto sensibile alla tipologia di organismi considerati, l'esponente b risulta essere lo stesso per un'ampia varietà di organismi. Ciò ha un significato importante: l'aspetto universale del fenomeno consiste nel tipo di legge di potenza (*scaling*) che si riscontra tra le grandezze coinvolte, cioè nel fatto che la prima grandezza sia proporzionale, per esempio, al quadrato o al cubo dell'altra; viene invece considerato meno rilevante il fattore di proporzionalità, Y_o, che può variare in base agli organismi in esame (West *et al.*, 1997; Banavar *et al.*, 1999).

Per metalli non c'è relazione chiara tra parametri chimico fisici e costanti di velocità di uptake e eliminazione o BCF.
L'accumulo di metalli non avviene necessariamente per diffusione passiva, ma si può usare un modello cinetico del primo ordine per descrivere le cinetiche di uptake e eliminazione. Può esser difficile arrivare allo stato stazionario, es per l'alta capacità di immagazinamento di metallotioneine, accumulo crescente.
La speciazione chimica dei metalli condiziona la bioconcentrazione e dipende da fattori ambientali come *pH, salinità, ossigeno disciolto, carbonio organico disciolto*, e dalla *presenza di leganti* come ioni OH^- e CO_3^{2-}; da queste proprietà si può predire la concentrazione di ione libero, da cui dipende il bioaccumulo. Sostanze umiche e fulviche naturali riducono in genere l'uptake. Se il legante è idrofobico, si può avere uptake maggiore di quanto previsto considerando lo ione libero.

Modelli multi comparto

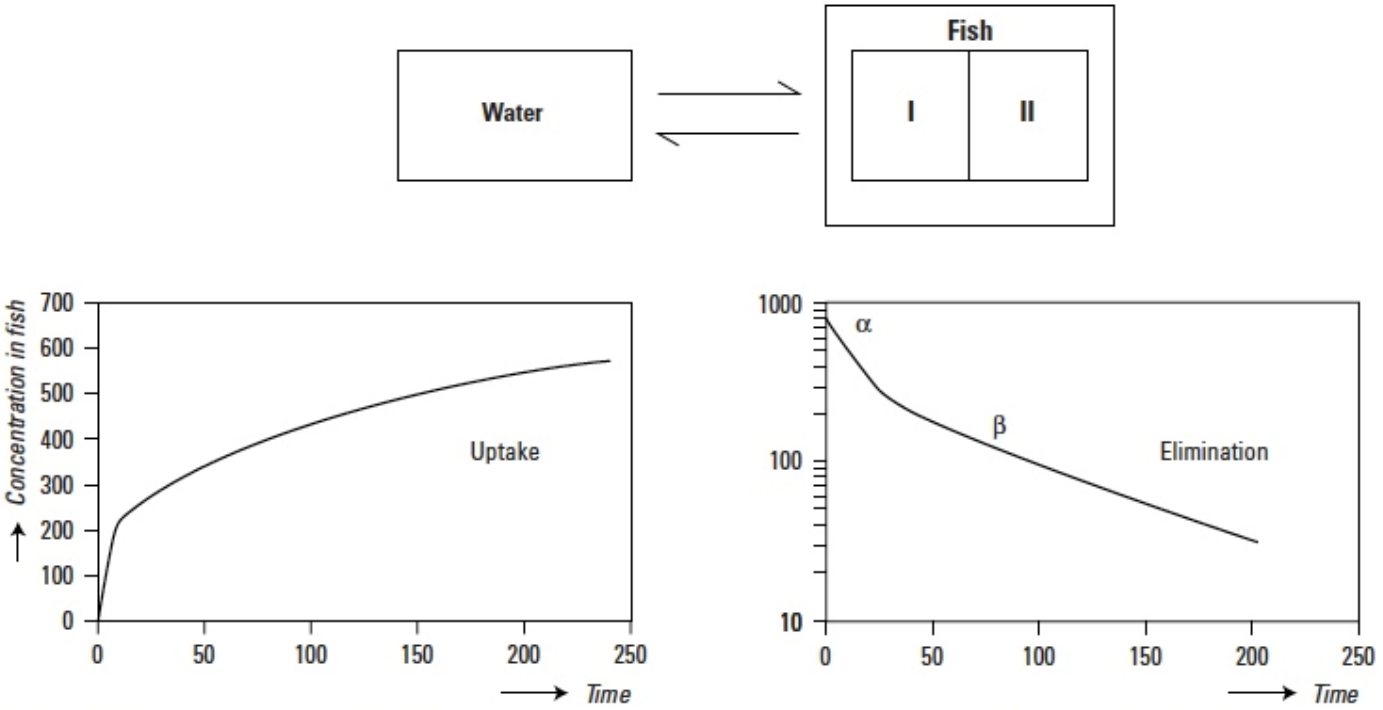


Figure 3.19. Biphasic uptake and elimination as an example of a two-compartment bioaccumulation model; α is the slope of the initial, fast elimination period, β is the slope of the slower elimination period. From [25]. With permission.

Ancor più articolati modelli PBPK (*Physiologically Based Pharmaco Kinetic Model*): Distribuzione dal sangue agli organi, con tassi di perfusione del sangue negli organi.

Metodi per misurare bioconcentrazione

Organization for Economic Cooperation and Development (OECD = OCSE)

http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-3-degradation-and-accumulation_2074577x

American Society for Standard and Testing (ASTM)

http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE_PAGES/E1022.htm

US EPA

Table 3.4. OECD test guidelines for measuring bioconcentration in aquatic organisms [34].

OECD Guideline	305A Sequential static fish test	305B Semi-static fish test	305C Test for the degree of bioconcentration in fish	305D Static fish test	305E Flow-through fish test
Recommended species	catfish, zebrafish, carp	zebrafish	yearling carp	guppy, zebrafish	rainbow trout, sheepshead minnow, bluegill, fathead minnow, spot, silverside, shiner, perch, English sole, staghorn, sculpin, three-spined stickleback
Supply of test water	static	semi-static	flow-through	static	flow-through
Concentration of test water	< 0.1 LC50 > 3 levels	< 0.02 LC50 > 1 level	< 0.01 and < 0.001 LC50, 2 levels	< 0.01 and < 0.001 LC50 2 levels	< 0.02 LC50
Carrier of test substance	ethanol or acetone (< 0.5 ml/L)	acetone (25 ml/L)	recommended solvents and surfactants	dimethyl-sulfoxide *t*-butanol (< 0.1 ml/L)	recommended solvents (< 0.1 ml/L)
Test period					
- uptake	± 2 weeks	2 or 4 weeks	8 weeks	8 d	8 h - 90 d
- steady-state	mandatory	optional	mandatory	mandatory	mandatory
- elimination	mandatory	mandatory	mandatory	mandatory	optional
Dilution water	artificial	artificial	well water or city water pretreated with activated carbon	well water or artificial	test organisms can live in it
Biomass (g/L)	< 1	< 0.8	< 8	< 0.4	< 15
Sampling frequency					
- water	1 L	7 levels	> 16 levels	> 12	28
- fish	19	7 levels	8 levels	> 12	9
Measurement of lipid content	mandatory	optional	optional	mandatory	optional
BCF	C_{fish}/C_w at steady-state	C_{fish}/C_w at steady-state	C_{fish}/C_w at steady-state	C_{fish}/C_w at steady-state	k_w/k_e at 80% steady-state

Fattori che condizionano la bioconcentrazione

Peso molecolare

Dimensioni molecolari

Carica molecolare

Speciazione

Rapporto superficie/volume

Morfologia

Biotrasformazione

Fattori che condizionano la bioconcentrazione

Peso molecolare

Diversi studi suggeriscono un valore di *cut off per il peso molecolare* al di sopra del quale l'assorbimento nei tessuti dei pesci è trascurabile.

EU TGD indica che composti con PM > 700 g/mol son meno soggetti ad assorbimento e bioaccumulo
US EPA indica il valore di 1100 g/mol come soglia superiore per i PBT nel TSCA

Anliker suggerisce che il cut off è per PM > 450 e diametro di 1.05 nm (diametro di Van der Waals)
Rekker: se molecola ha log Kow >8, anche in combinazione con PM >1000-700 allora è improbabile che bioaccumuli.

Dimensioni e forma possono variare di molto per mol. con PM simili .
Comunque se PM è di 700-1100, ci si può attendere un BCF contenuto

Wolf raccomanda che per indicare un BCF basso, la specie debba avere
PM > 1100 g/mol
700 g/mol > PM >1100 g/mol + altro indicatore

Fattori che condizionano la bioconcentrazione

Dimensioni molecolari

Sono in relazione alle proprietà dimensionali della specie chimica e al loro *trasporto potenziale attraverso membrane biologiche*.
La bioconcentrazione inizia col trasporto dal bulk dell'acqua alla superficie respiratoria e successivamente segue l'uptake attraverso la membrana bilipidica; le dimensioni della specie chimica sono molto importanti per determinare se potrà essere trasportatata attraverso la membrana:
Dimensioni (*considera forma e flessibilità piuttosto che solo il PM*)

Specie idrofobiche in acqua non bioaccumulate *nei guppy*

Esabromobenzene
Ottacloronaftalene
OCDD
Decabromodifenile
Coloranti dispersi
Pigmenti organici

Interpretazione dell'assenza di bioconcentrazione è per dimensioni tali per cui non penetrano nella membrana branchiale e per la bassa solubilità in ottanolo.

Fattori che condizionano la bioconcentrazione

Per permeare la superficie polare della membrana, *la molecola deve esser piccola a sufficienza da passare in buchi della membrana lipidica*

Nei guppy il diametro critico della sezione trasversale è 0,95 nm; mol con diametri maggiori non passano. Per pesci di dimensioni maggiori si sono osservati passaggi di molecole con diametri anche maggiori; difficile generalizzare.

Dimitrov: per composti con log Kow > 5,0, il *diametro massimo di sezione trasversa* di 1,5 nm discrimina tra specie chimiche con BCF >2000 e <2000; corrisponde a metà dello spessore del doppio strato lipidico della membrana. Diametro >1,74 nm corrisponde a BCF < 5000 (soglia per very Bioaccumulative). PDMS e n-alcani con lunghezza > 4,3 nm non bioaccumulano (studi su pesci e ratti)

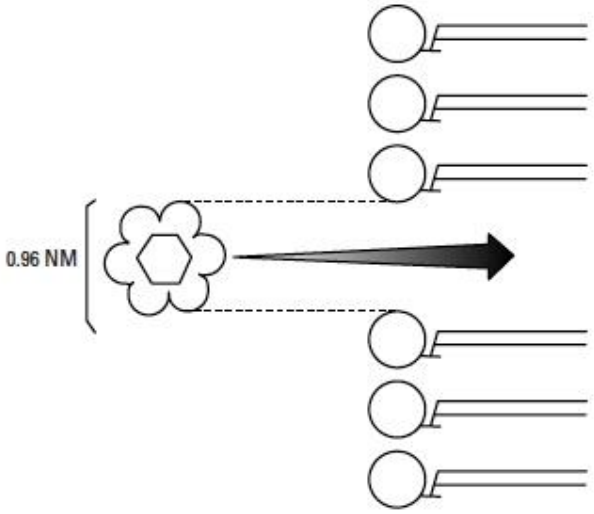
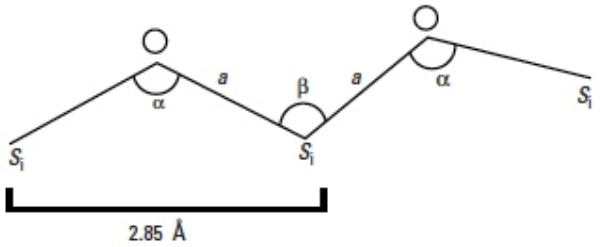


Figure 3.20. Diagram showing the transfer of a hydrophobic molecule across the polar heads of a bilipid membrane in relation to the effective cross-section of the membrane's cavity for neutral organic chemicals. Reprinted from [27]. Copyright ©1986. Reprinted by permission of Alliance Communications Group, Allen Press, Inc.

Fattori che condizionano la bioconcentrazione



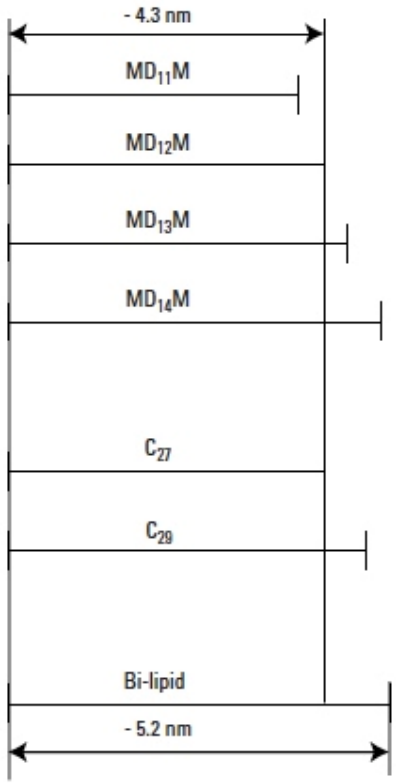


Figure 3.21. Relationship between the molecular length of n-alkanes and polydimethylsiloxanes (PDMS) for the membrane permeation of neutral organic chemicals. MD_nM refers to polydimethylsiloxanes, where n refers to the number of dimethylsiloxanes units. C_m refers to linear alkanes where m refers to the number of methylene units. Top: length of a Si-O-Si fragment of PDMS oligomers. Bottom: lengths of linear PDMS, linear alkanes, and the thickness of a bilipid membrane. From [47]. Copyright ©1987. Reprinted by permission of Alliance Communications Group, Allen Press, Inc.

Uptake di tensioattivi non ionici spiegabile con la *flessibilità della molecola*, che riduce la lunghezza effettiva a meno di 4.3 nm.

Se Lunghezza effettiva > 4,3 nm allora mol non bioaccumula
Se Diametro di sezione traversa > 1,74 nm allora BCF < 5000
Se Diametro di sezione traversa > 1,74 nm e PM 700-1100 allora BCF < 2000

Fattori che condizionano la bioconcentrazione

Caratteristiche del tessuto attraverso cui avviene l'esposizione

Resistenza elettrica trans epiteliale TEER di un **tessuto** dà indicazione sulla capacità Far diffondere una specie chimica; bassa TEER indica che il tessuto ha un alto potere di assorbimento

Limitata solubilità nei grassi e in ottanolo

L'ottanolo è un surrogato ragionevole per i lipidi dei pesci, Sostanza con limitata solubilità in ottanolo può esser poco assorbita. Sostanze idrofobiche in genere hanno bassa solubilità in acqua, alta solubilità in ottanolo e alto BCF.

MA Alcune sostanze idrofobiche hanno bassa solubilità in ottanolo

http://www.reach-info.de/dokumente/bcf.pdf

Chessells et al. demonstrated a decrease in lipid solubility with increasing log KOW for superhydrophobic compounds (log KOW > 6)

Table 4. Criteria suggested as indicators of limited bioaccumulation potential for organic chemicals.

Year	Chemical class	log K_{OW}	Water solubility	Lipid solubility	Molecular weight	Molecular size	Reference
1985	polychlorinated naphthalenes	> 6	--	--	--	D_{eff} > 0.95 nm	Opperhuizen et al. [30]
1987	silicones	--	--	--	--	chain length > 5.3 nm	Opperhuizen et al. [53]
1988	organic colorants (ionic and non-ionic dyestuffs and pigments)	--	< 0.1 mg/l or > 2000 mg/l	< 10 mg/l	> 450 g/mol	D_{eff} > 1.05 nm	Anliker et al. [57,58]
1991	--	--	--	--	> 600 g/mol	--	UBA [65]
2000	--	--	--	< 2 mmol/kg	>700 g/mol	D_{eff} > 0.95 nm chain length > 4.3 nm	Environment Canada [66]
2002	diverse organics	> 5.5	--	--	--	D_{max} > 1.5 nm	Dimitrov et al. [62]
2003	diverse organics	> 5	--	--	--	D_{max} > 1.47 nm	Dimitrov et al. [63]
2003	--	--	--	--	> 700 g/mol	--	TGD [6]
2005	diverse organics	--	--	--	--	D_{max} > 1.7 ± 0.2 nm	Dimitrov et al. [64]
2006	--	--	--	< 0.002 * MW mg/l	> 700-1100 g/mol	chain length > 4.3 nm D_{max} > 1.74 nm	TC-NES sub-group on PBT [35]

Biomagnificazione

La concentrazione di una specie chimica è maggiore nell'organismo rispetto a quella che si trova nel suo cibo.
Importante per specie per le quali la conc. nel cibo è maggiore di quella che troviamo nei comparti ambientali (nell'acqua per i pesci, nell'aria per organismi terrestri, nei sedimenti per organismi bentonici)

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

$$\text{food} \xrightarrow{k_f} \text{organism} \xrightarrow{k_e} \text{surrounding medium}$$

k_f è la costante di uptake dal cibo (kg/kg$_{bw}$ d) = efficienza di uptake dal cibo E_f, e tasso di alimentazione (kg/kg$_{bw}$ d): quindi la biomagnificazione è descrivibile come

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

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

Biomagnificazione

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

k_e è una costante di eliminazione globale

Se C_{food} = cost e f = cost, allora

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

Dipende da specie biologica e fase della vita.

Ef

Table 3.5. Dietary uptake efficiencies (Ef) of PCBs in fish [68]. With permission. Copyright Elsevier.

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

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

f circa 0,02-0,05 kg_{food}/kg_{bw} d per i pesci

In condizioni di stato stazionario:

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

Uptake dal sedimento

Alcuni organismi acquatici, tra cui molti invertebrati vivono in contatto con il sedimento e di nutrono ingerendo sedimento e detriti. Il sedimento può essere una sorgente rilevante di contaminazione per questi organismi

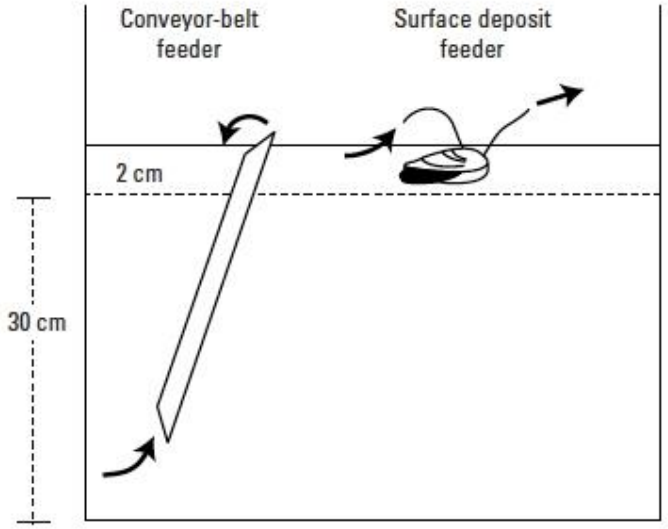


Figure 3.22. The effect of feeding depth on pollutant exposure. The conveyor-belt and surface deposit feeding modes illustrate the range in feeding depth by deposit feeders. From [69]. With permission.

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

Le concentrazioni di contaminanti nelle **acque interstiziali** possono esser molto maggiori di quelle nelle acque surnatanti.

Assunzione da molti comparti attraverso acqua, cibo e sedimento

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

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

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

Modello di uptake del primo ordine

k_s costante di velocità di uptake di specie chimiche dal sedimento ($kg_{sedimento}/kg_{bw}$ d)

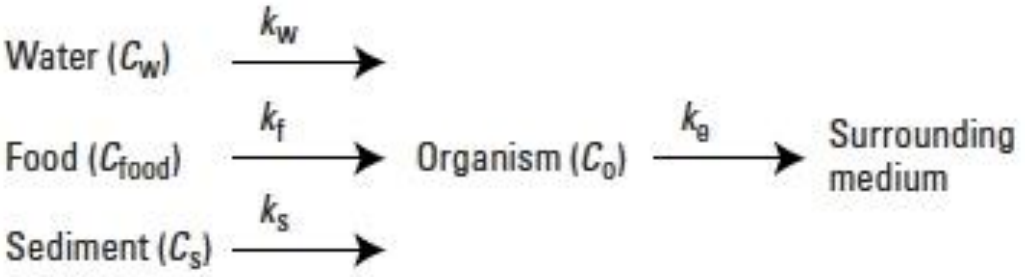


Figure 3.23. Comparison of three uptake routes, water, sediment and food, and elimination to the surrounding medium.

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

$$k_w = V_w E_w$$

$$k_f = f \cdot E_f$$

$$k_s = S \cdot E_s$$

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

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

		Guppy	Rainbow trout	Clam
Water	E_w (-)	0.5	0.5	0.65
	V_w (L/(kg_{bw}·d))	2000	240	100
Food	E_f (-)	0.5	0.5	
	f (kg_{food}/(kg_{bw}·d))	0.02	0.02	
Sediment	E_s (-)	0.5[b]		0.38
	S ($kg_{sediment}$/(kg_{bw}·d))	1.3		0.1

[a] *E* is the uptake efficiency from water (w), food (f), or sediment (s), V_w is the rate of water across the gills, *f* is the rate of food across the gut and *S* is the rate of sediment across the gut.

[b] Value is assumed to be equal to E_f.

Uptake dalle acque

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

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

Uptake dal cibo

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

Uptake da acqua e cibo

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

Quindi sono spece chimiche molto idrofobiche come PCB, naftaleni, PCDX con nX>3 sono accumulate proicipalmente attraverso il cibo.

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

Uptake dai sedimenti

Poca informazione VL pag104

Uptake da acqua, cibo e sedimenti

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

		Guppy	Rainbow trout	Clam
Water	E_w (-)	0.5	0.5	0.65
	V_w (L/(kg_{bw}·d))	2000	240	100
Food	E_f (-)	0.5	0.5	
	f (kg_{food}/(kg_{bw}·d))	0.02	0.02	
Sediment	E_s (-)	0.5[b]		0.38
	S ($kg_{sediment}$/(kg_{bw}·d))	1.3		0.1

[a] E is the uptake efficiency from water (w), food (f), or sediment (s), V_w is the rate of water across the gills, f is the rate of food across the gut and S is the rate of sediment across the gut.

[b] Value is assumed to be equal to E_f.

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

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

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

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

Per guppy, cibo è importante per contaminanti con BCF >100000; per trote per contaminanti con BCF >12000.
Uptake dal sedimento importante per bivalvi per BCF>1700

Metodi di misura della biomagnificazione: OECD e ASTM

Modelli di bioaccumulo

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

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

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

$$C_A = \mathrm{BCF}_A \cdot C_w$$
$$C_D = \mathrm{BCF}_D \cdot C_w + d_A \cdot \mathrm{BMF}_D \cdot C_A$$
$$C_F = \mathrm{BCF}_F \cdot C_w + d_S \cdot \mathrm{BMF}_D \cdot C_S + d_D \cdot \mathrm{BMF}_D \cdot C_D$$

where

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

Nel bioaccumulo, considerando dati sperimentali bisogna tener conto delle biotrasformazioni

Accumulo in piante terrestri

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

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

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

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

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

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

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

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

Si possono considerare:

1

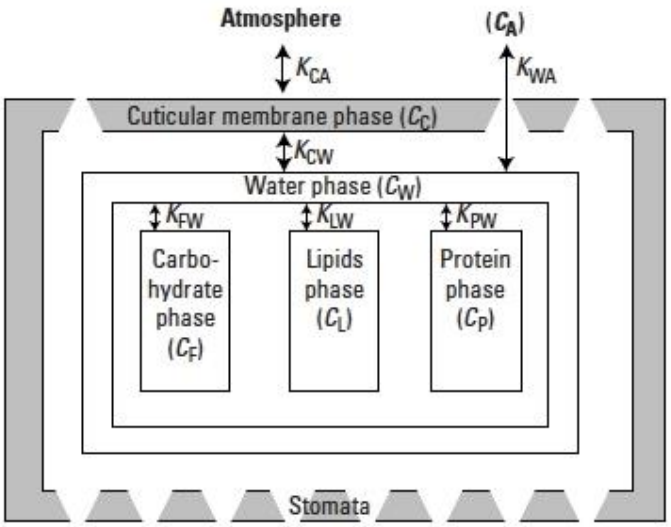


Figure 3.25. Multiple-compartment model for bioaccumulation of organic chemicals from the atmosphere in plant leaves. C is concentration. K is distribution coefficient, subscripts c, w, a, f, l and p refer to cuticle, water, air, carbohydrate, lipid and protein. Reprinted from [92]. Copyright Elsevier.

2

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

complessivamente

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

where

V_{plant} = plant volume (m^3)

C_{plant} = concentration in the plant compartment modelled (mol/m^3)

$N_{plant\ uptake}$ = chemical flux to the plant compartment modelled by all pathways (mol/h)

$N_{plant\ elim}$ = chemical flux from the plant compartment modelled by all pathways (mol/h).

Accumulo in invertebrati terrestri

Organismi in contatto continuo con suolo e soluzione circolante

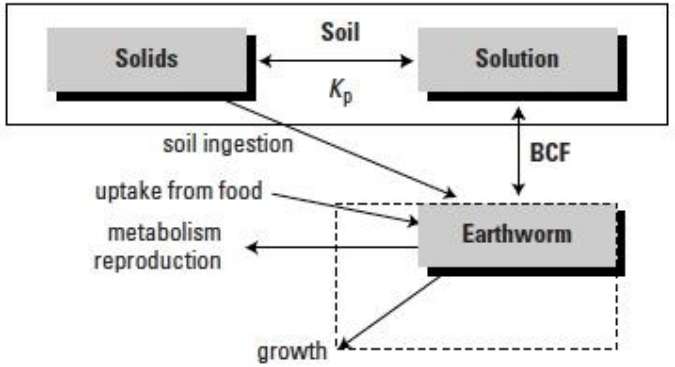


Figure 3.26. Processes affecting the concentration of xenobiotics in earthworms. Thick lines represent the equilibrium partitioning theory; thin lines represent processes that may influence the validity of this theory. From Jager [102]. Copyright ©1998. Reprinted by permission of Alliance Communications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

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

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

Accumulo in mammiferi ed uccelli

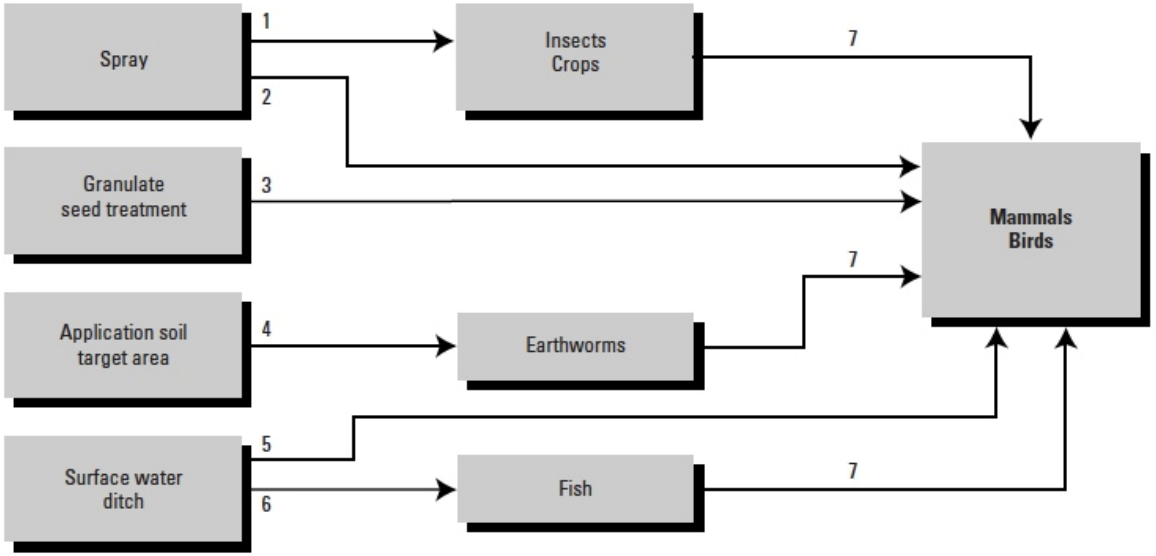


Figure 3.27. Food as a major source of contaminants for mammals and birds in a simplified food web. 1=Application of spray, 2=Drinking from leaves/crop, 3=Ingestion of granules/treated seeds, 4=Bioconcentration soil-worm, 5=Drinking from surface water, 6=Bioconcentration water-fish, 7=Consumption. From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

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

Species	Organ	Cadmium (µg/g)	Lead (µg/g)
Talpa europaea	kidney	180	48
	liver	152	13
Sorex araneus	kidney	127	36
	liver	155	3.1
Microtus agrestis	kidney	1.8	4.2
	liver	0.33	1.2

Processi di degradazione abiotica

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

Idrolisi

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

where

dC/dt	=	the decay of the concentration of the chemical undergoing hydrolysis is as a function of time
C	=	the chemical concentration
k_h	=	the pseudo first-order rate constant for hydrolysis at constant pH.

Idrolisi

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

where

dC/dt	=	the decay of the concentration of the chemical undergoing hydrolysis is as a function of time
C	=	the chemical concentration
k_h	=	the pseudo first-order rate constant for hydrolysis at constant pH.

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

where

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

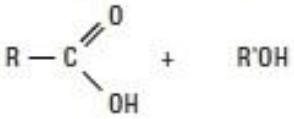
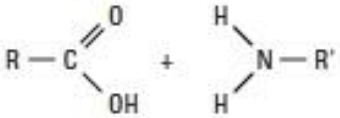
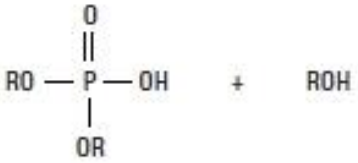
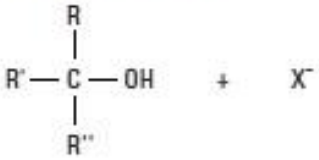
Reactant	Products
Esters	Carboxylic Acid + Alcohol
	
Amides	Carboxylic Acid + Amine
	
Carbamates	Amine + Alcohol + Carbon dioxide
Organophosphates	Phosphate diester + Alcohol
	
Halogenated Alkanes	Alcohol + Halide ion
	

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