

# **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

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*** si riferisce all'assorbimento di una sostanza dal mezzo circostante, di solito acqua, escludendo altre vie di assunzione, attraverso un **meccanismo di diffusione passiva dagli organi respiratori nell'apparato circolatorio e di deposito nei tessuti,** in maniera tale che le concentrazioni della sostanza nei tessuti dell'organismo diventano più alte di quelle presenti nell'ambiente circostante.

# **Fattori che condizionano la bioconcentrazione**

Peso molecolare

Dimensioni molecolari

Carica molecolare

Speciazione

Rapporto superficie/volume

Morfologia

Biotrasformazione

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.

# Biomagnificazione

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

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

## Assunzione dal cibo

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



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

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

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

# Assunzione da molti comparti attraverso acqua, cibo e sedimento

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

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

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

Modello di uptake del primo ordine

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

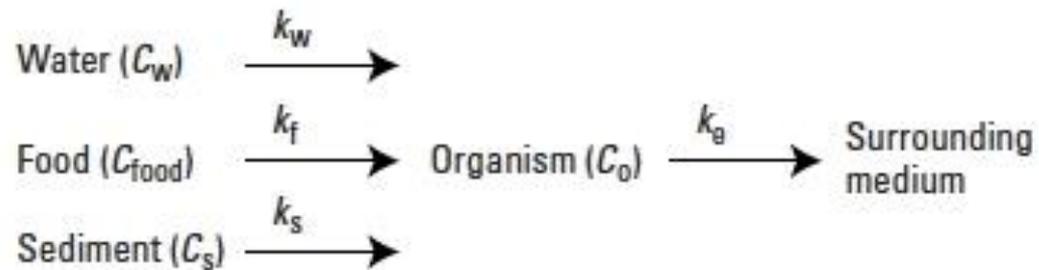


Figure 3.23. Comparison of three uptake routes, water, sediment and food, and elimination to the surrounding medium.

# Metodi di misura della biomagnificazione: OECD e ASTM

## Modelli di bioaccumulo

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

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

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

$$C_A = BCF_A \cdot C_w$$

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

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

where

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



Nel bioaccumulo, considerando dati sperimentali bisogna tener conto delle biotrasformazioni

## Accumulo in piante terrestri

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

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

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

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

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

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

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

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

Si possono considerare:

2

1

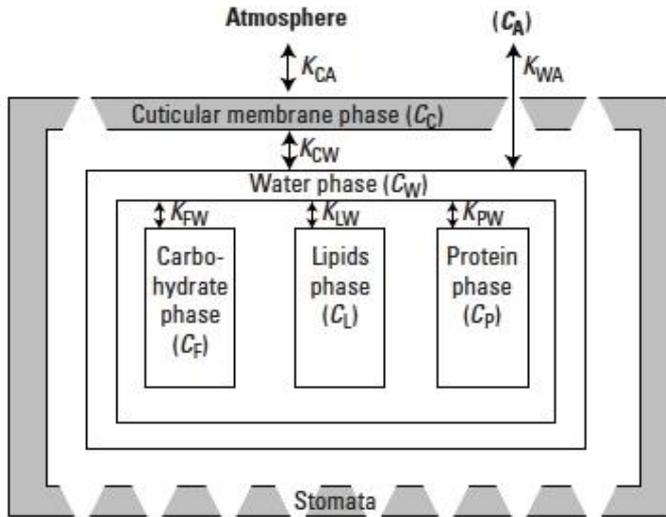


Figure 3.25. Multiple-compartment model for bioaccumulation of organic chemicals from the atmosphere in plant leaves.  $C$  is concentration.  $K$  is distribution coefficient, subscripts  $c$ ,  $w$ ,  $a$ ,  $f$ ,  $l$  and  $p$  refer to cuticle, water, air, carbohydrate, lipid and protein. Reprinted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

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.

compressivamente

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

where

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

# Bioconcentration of Organics in Beef, Milk, and Vegetation

Curtis C. Travis\* and Angela D. Arms

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

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

## Introduction

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

the terrestrial food chain (1, 6).

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

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

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

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

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

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

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

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

## Conclusions

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

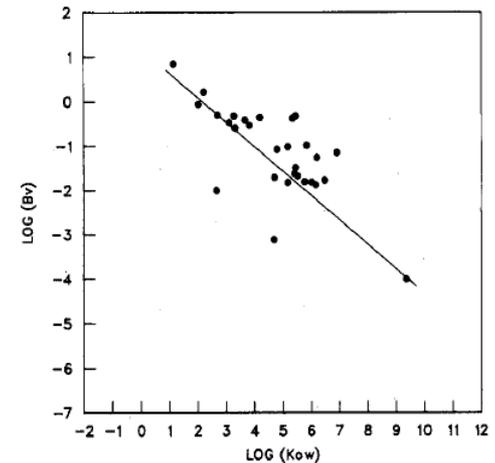
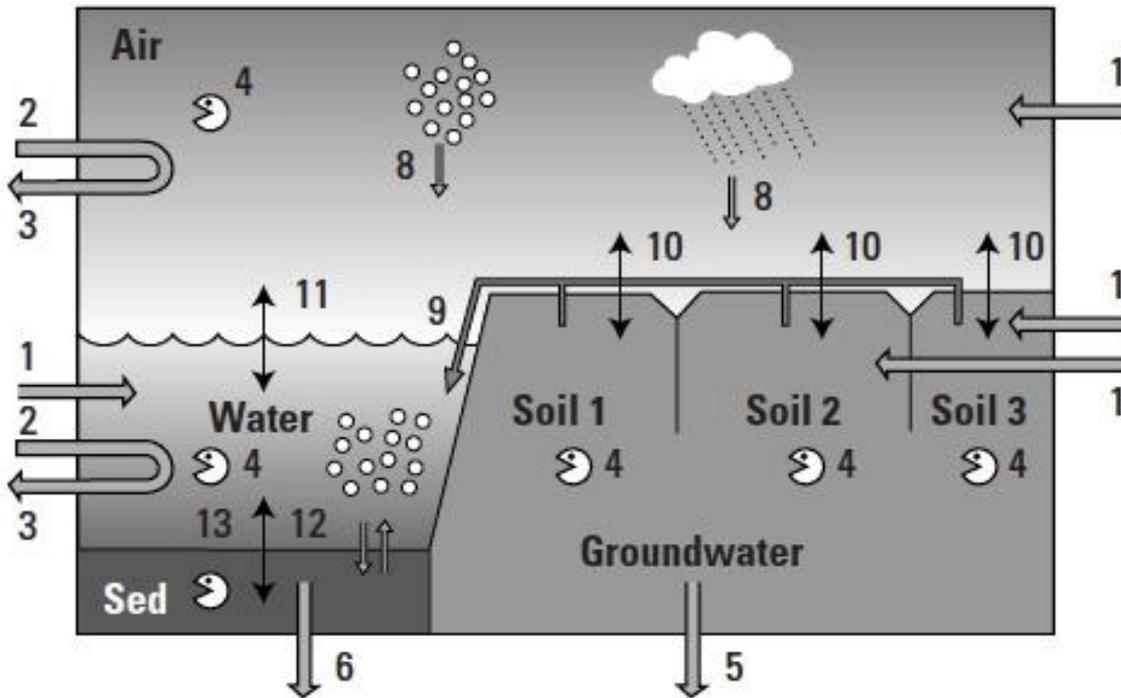


Figure 3. Relationship between bioconcentration factors in vegetation ( $B_v$ ) and octanol-water partition coefficients ( $K_{ow}$ ).

Importante MA !  
retta di regressione  
poco robusta



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



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

# ***Processi di degradazione abiotica***

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

# Idrolisi

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

Aldicarb, Carbaryl

Parathion, Malathion

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

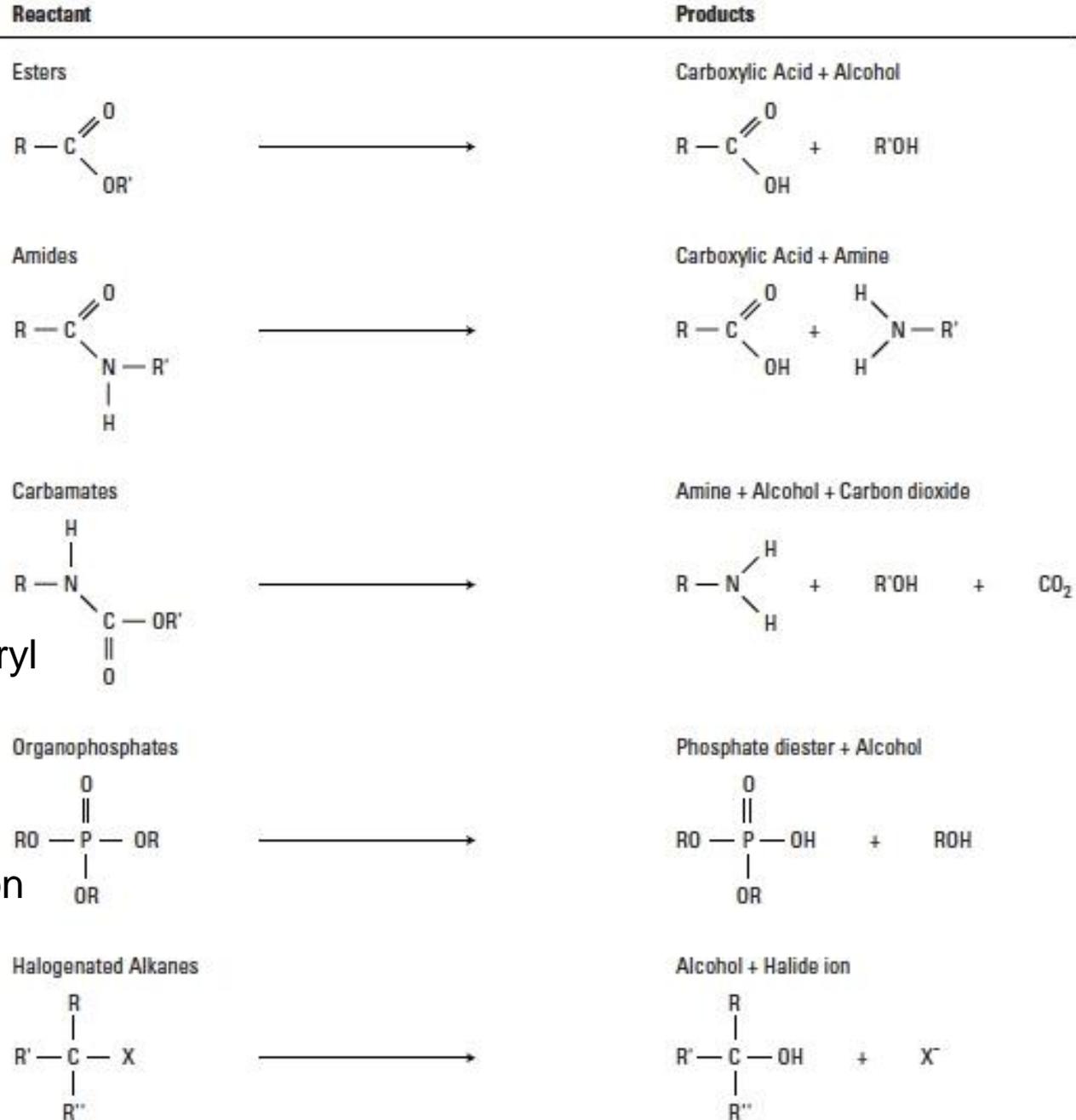


Figure 3.28. Some examples of hydrolytically unstable chemicals and the products formed by hydrolysis. (R, R', R'' represents an aromatic ring or aliphatic chain and X is a halogen atom).

# Idrolisi

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

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

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

where

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

$C$  = the chemical concentration

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

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

where

$C_t$  = the concentration at time  $t$

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

$k_{\text{obs}}$  = the observed pseudo first-order rate constant (1/s).<sup>15</sup>

# Idrolisi

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

where

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

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

Dipende da pH

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

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

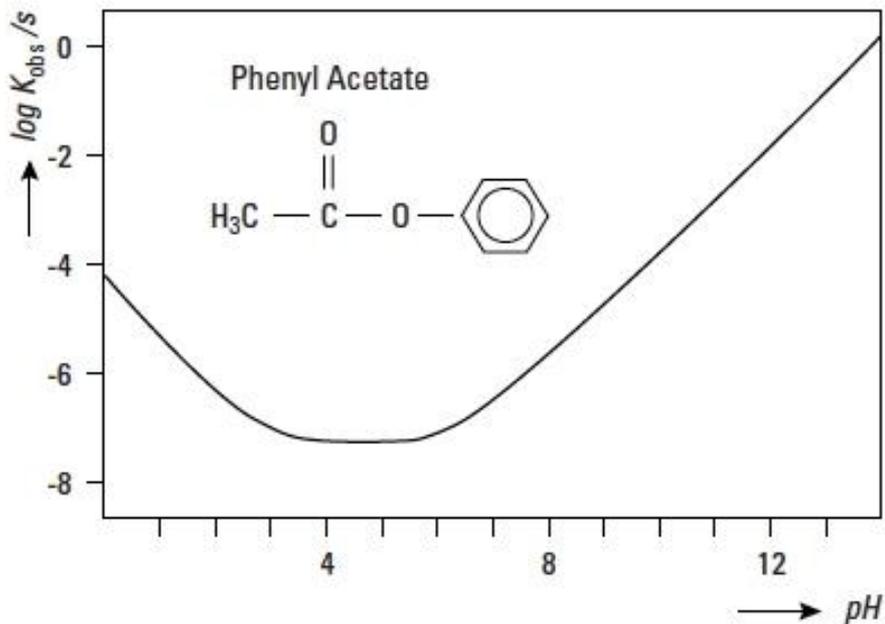
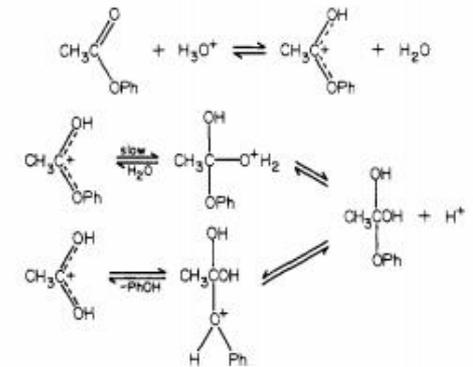


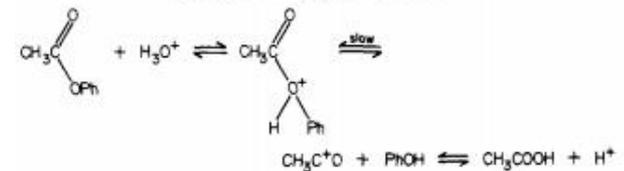
Figure 3.29. Hydrolysis pH rate profile of phenyl acetate at 25° C. Profile developed by Burns and Baughman [119] from rate constant data summarized by Mabey and Mill [120]. With

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

Scheme I. A<sub>AC</sub>2 Mechanism



Scheme II. A<sub>AC</sub>1 Mechanism



<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo00325a032>

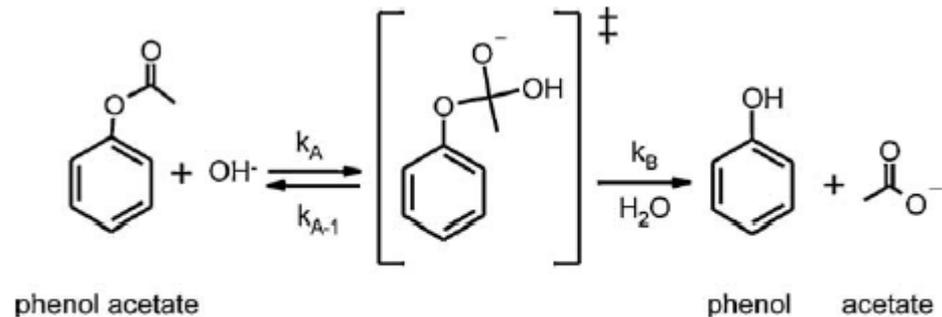


Fig. 1. Hydrolysis reaction of phenol acetate.

Tracer design for tracking thermal fronts in geothermal reservoirs

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375650512000168>

<https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/IGAstandard/SGW/2018/Gu.pdf>

# Ossidazioni

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

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

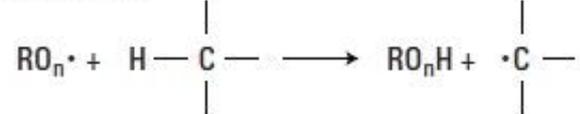
- Alkoxy radicals (RO·)
- Peroxy radicals (RO<sub>2</sub>·)
- Hydroxyl radicals (HO·)
- Singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)
- Ozone (O<sub>3</sub>)

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

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



(1) H-atom transfer



R = alkyl or H; n = 1 or 2



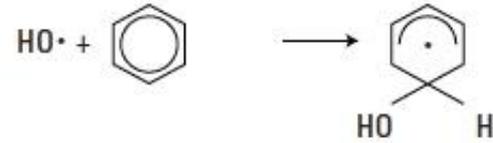
(2) Addition to double bonds



R = alkyl or H



(3) HO· addition to aromatics



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



# Ossidazioni

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

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

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

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

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

Es. ossidazione atmosferica

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

---

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

---

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

# Riduzioni

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

Semireazioni che portano alla riduzione di un alcano sostituito

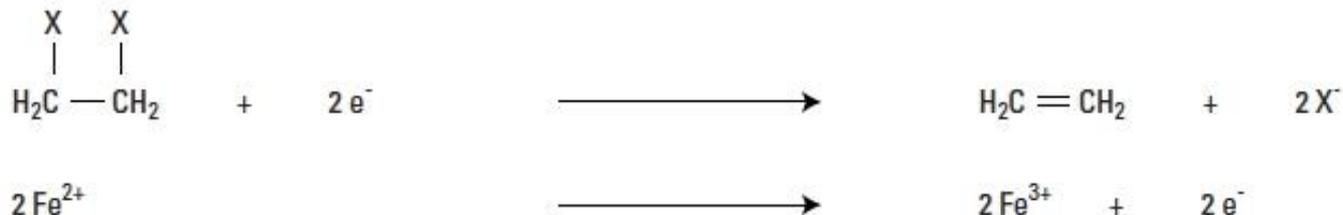


Figure 3.31. Example of a reductive transformation: electron transfer from  $\text{Fe}^{2+}$  to 1,2-dihalogen substituted ethane (X denotes a halogen atom).

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

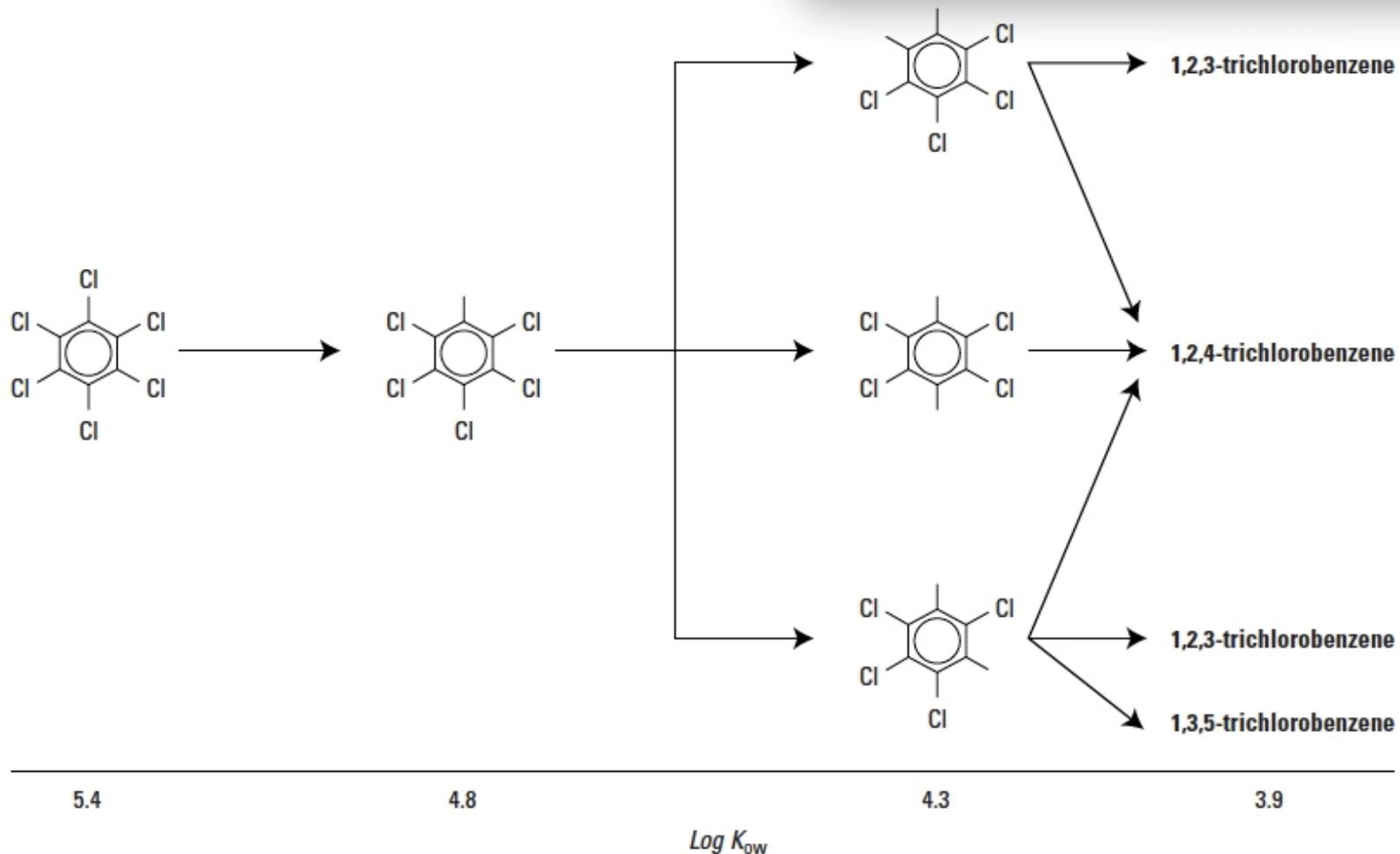


Figure 3.32. Products formed by reductive dehalogenation of hexachlorobenzene and the corresponding values of  $\log K_{ow}$

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

# Degradazioni fotochimiche

Interazione di molecole con luce solare può iniziare diversi processi fotolitici

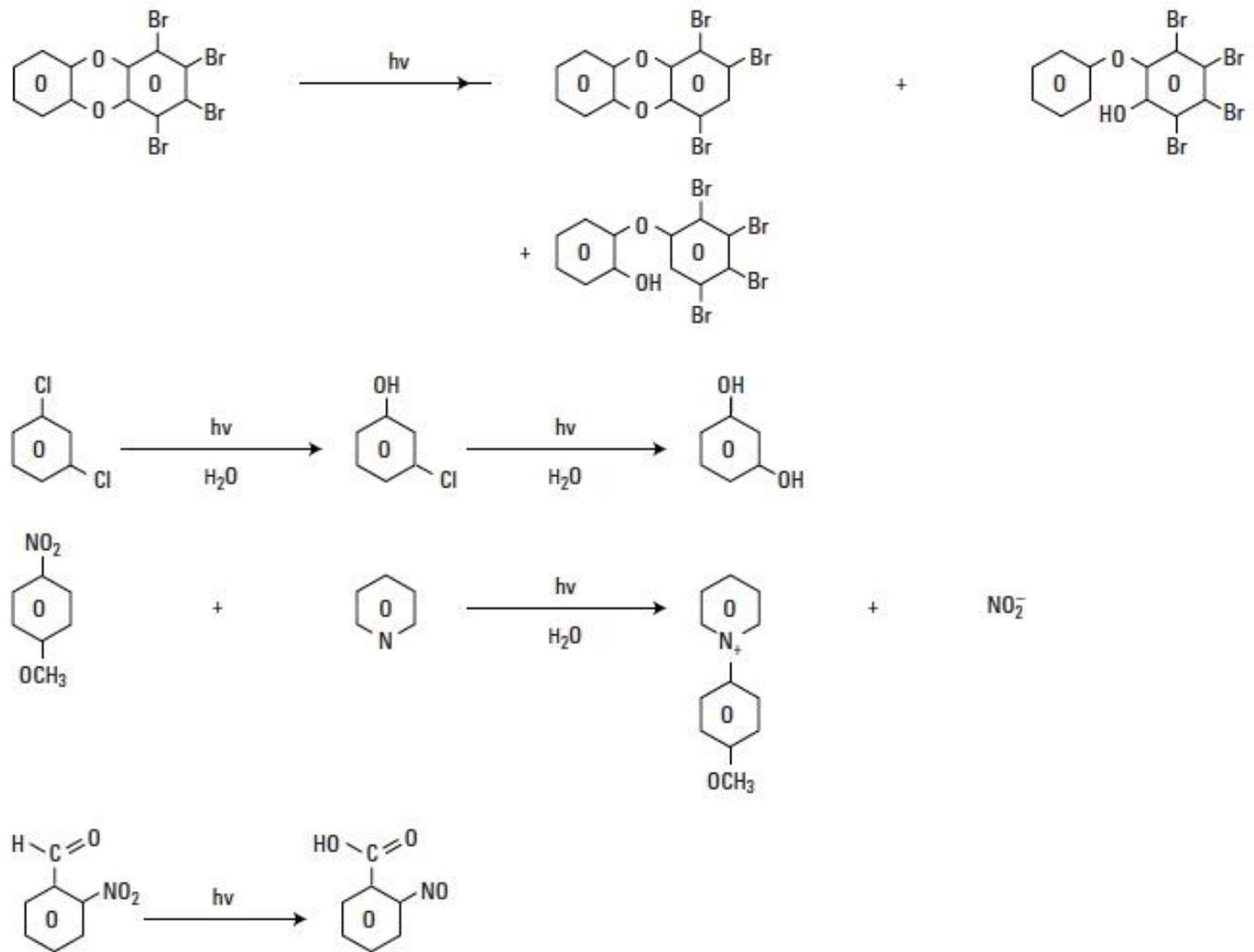


Figure 3.33. Some typical examples of photochemical transformation processes.

# Degradazioni fotochimiche

Interazione di molecole con luce solare può iniziare diversi processi fotolitici

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

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

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

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

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

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

# Degradazioni fotochimiche

Tipi di conversione fotochimica

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

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

La fotolisi diretta può essere descritta da

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

where

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

$C$  = the concentration of the parent compound

$I$  = the light intensity.

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

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

# *Valutazione del rischio chimico*

Processo chimico



(Emissioni)



(Dispersione  
Trasferimenti di fase  
trasformazioni ambientali)



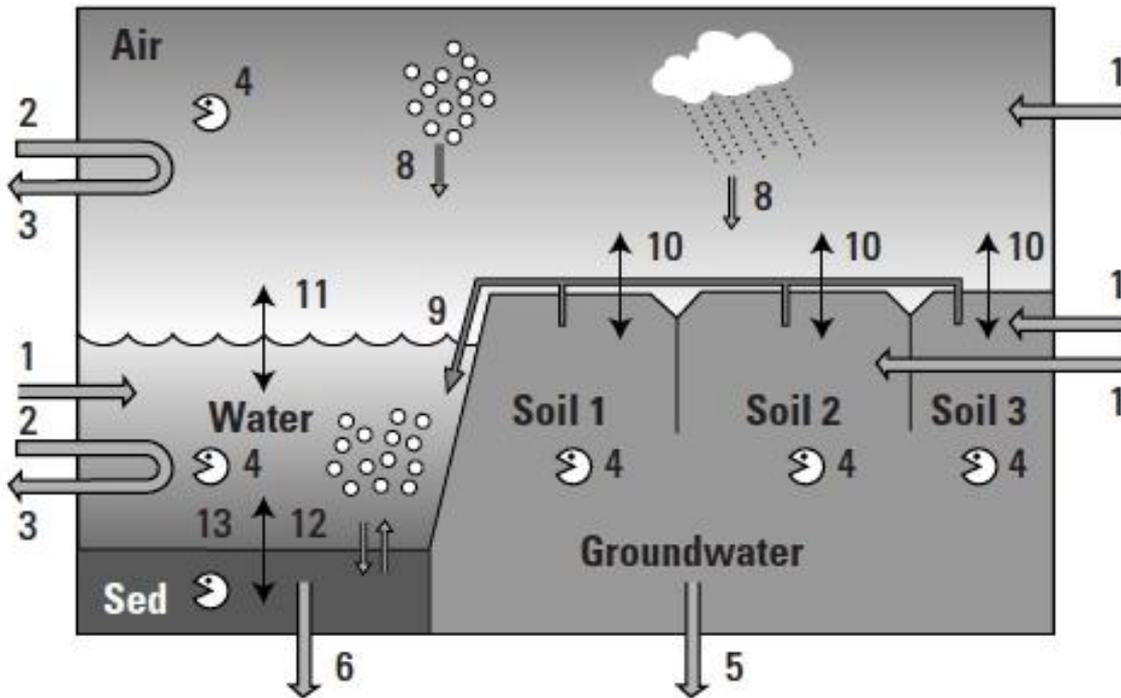
**Esposizione** / PEC



**Valutazione  
del rischio**



Valutazione degli **effetti** dell'esposizione  
a sostanze singole e a miscele /  
NOAEC /tossicologia



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



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

# **BIODEGRADAZIONE**

La degradazione microbica ha un ruolo chiave nella rimozione delle sostanze chimiche di sintesi negli *ambienti acquatici e terrestri*.

Inizialmente era vista come aspetto indesiderato, associato a ridotta durata di prodotti dell'industria (perseguita "persistenza")

Successivamente si è realizzato che biodegradazione troppo lenta può provocare accumulo nei comparti ambientali e negli organismi / avvelenamento primario e secondario nelle reti trofiche / compromissione delle risorse idriche.

Impatto estetico (plastiche, schiume)

Rischio ecologico (tensioattivi, PCB, DDT, aldrin ect.)

Pericolo per la salute umana (diossine e pesticidi nel cibo e nelle acque potabili)

# BIODEGRADAZIONE

- Trasformazione da prodotto genitore a altro composto organico è nota come biodegradazione “primaria”
- Biodegradazione in ambienti aerobici -> prodotti finali  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (mineralizzazione)

**In ambienti aerobici** la sopravvivenza dei microorganismi eterotrofi è spesso condizionata dalla disponibilità di fonti di carbonio.

**In ambienti anaerobici** i processi di degradazione microbica sono in genere più lenti e possono non portare alla mineralizzazione. In comparti metanogeni si intende per mineralizzazione la conversione a prodotti finali con un solo atomo di carbonio

**L'organizzazione dei microorganismi eterotrofi è caratterizzata da versatilità catabolica** (adattamento o acclimatemento)<sub>29</sub>

Microflore in miscela - piuttosto che monoculture - degradano i *chemicals*

**L'adattamento** è un cambiamento nella comunità microbiologica eterotrofa che realizza cambiamenti metabolici (es. induzione enzimatica, cambiamenti di popolazione, trasferimento genetico, mutazione) e aumenta la velocità di biodegradazione di una specie chimica come risultato di una precedente esposizione al composto. L'apparato enzimatico consiste in enzimi coinvolti in cicli metabolici fondamentali (es. idrolisi) e enzimi adattivi o indotti. Questi enzimi consentono ai batteri di usare composti organici (substrati) non adatti per l'uso immediato.

Fattori ambientali: aerobicità (sedimenti e suoli) è condizionata da rapporto tra velocità di consumo microbiologico di  $O_2$  e velocità di diffusione  $O_2$

- *Batteri aerobi* usano  $O_2$  sia come reagente per l'ossidazione dei composti organici che come accettore terminale degli elettroni (serve per la *dissimilazione* : conversione del composto organico - come sorgente energetica - in  $CO_2$ ).
- *Batteri anaerobi facoltativi* usano l' $O_2$  ma hanno la possibilità di usare un altro accettore di elettroni se l'ambiente diviene anaerobico (es. batteri denitrificanti e solforiduttori)
- *Batteri anaerobi obbligati* : per essi  $O_2$  è tossico

Table 3.10. Free energy of redox reactions in the saturated zone of soil. Calculations are based on data from [126,127].

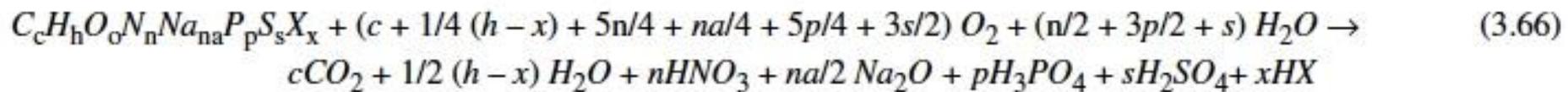
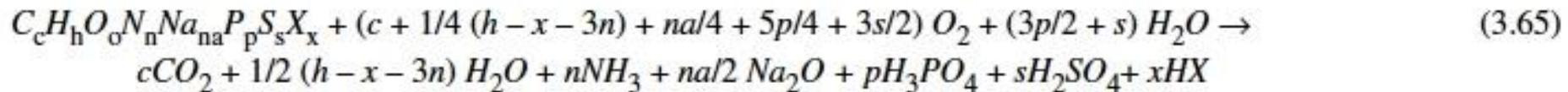
Environment (electron acceptor)	-DG (kJ)	Relative to oxygen %	Reaction equation
Oxygen	472.5	100	$O_2 + CH_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$
Nitrate	462.8	97.9	$4/5 NO_3^- + 4/5 H^+ + CH_2O \rightarrow 2/5 N_2 + CO_2 + 7/5 H_2O$
Nitrate/nitrite	332.8	70.4	$2 NO_3^- + CH_2O \rightarrow 2 NO_2^- + CO_2 + H_2O$
Pyrolusite	364.2	77.1	$2 MnO_2 + 4 H^+ + CH_2O \rightarrow 2 Mn^{2+} + CO_2 + 3 H_2O$
Manganite	320.9	67.9	$4 MnOOH + 8 H^+ + CH_2O \rightarrow 4 Mn^{2+} + CO_2 + 7 H_2O$
Hausmannite	330.6	70.0	$2 Mn_3O_4 + 12 H^+ + CH_2O \rightarrow 6 Mn^{2+} + CO_2 + 7 H_2O$
Hematite	60.0	12.7	$2 Fe_2O_3 + 8 H^+ + CH_2O \rightarrow 4 Fe^{2+} + CO_2 + 5 H_2O$
Magnetite	27.1	5.7	$2 Fe_3O_4 + 12 H^+ + CH_2O \rightarrow 6 Fe^{2+} + CO_2 + 7 H_2O$
Sulphate	98.1	20.8	$1/2 SO_4^{2-} + H^+ + CH_2O \rightarrow 1/2 H_2S + CO_2 + H_2O$
H <sub>2</sub> production	26.0	5.5	$H_2O + CH_2O \rightarrow 2 H_2 + CO_2$
Methanogenic	91.4	19.3	$CH_2O \rightarrow 1/2 CH_4 + 1/2 CO_2$

- Energia guadagnata da batteri con ossidazione di un atomo di C per diversi elettroni accettori è molto diversa -> diversa velocità di degradazione
- Se biodegradazione di specie chimiche di sintesi non sufficiente per generare crescita batterica si può avere cometabolismo

# **Biodegradazione aerobica e pathways metabolici**

Chemicals come nutrienti per batteri con varietà di meccanismi biochimici.

Per reazioni senza e con nitrificazione si ha:



Se sostanza è completamente mineralizzata, sono calcolabili richiesta di ossigeno teorica *ThOD* e

produzione di diossido di carbonio teorica *ThCO<sub>2</sub>*

$$ThOD (mg O_2 / mg subst.) = (MW Oxygen / MW subst.) \times (c + 1/4 (h - x - 3n) + na/4 + 5p/4 + 3s/2) \quad (3.67)$$

$$ThOD (mg O_2 / mg subst.) = (MW Oxygen / MW subst.) \times (c + 1/4 (h - x) + 5n/4 + na/4 + 5p/4 + 3s/2) \quad (3.68)$$

$$ThCO_2 (mg CO_2 / mg subst.) = (MW Carbondioxide / MW subst.) \times c$$

- Home
- Search
- About
  - EAWAG-BBD | PPS | BPT
- What's New
- FAQs
- Join E-mail List
- Contributors
- Publications
- Links
- Acknowledgements
- Contact Us

[Pathway Prediction System](#) | [PredictBT Workshops](#) | [Biochemical Periodic Tables](#)

<http://eawag-bbd.ethz.ch/>

*Microbial biocatalytic reactions and biodegradation pathways.*

- [What's New?](#) Last updated January 18, 2016.
- [Search](#) the EAWAG-BBD for compound, enzyme, microorganism, pathway, or BT rule name; chemical formula; chemical structure; CAS Registry Number; or EC code.
- Pathways and Metapathways in the EAWAG-BBD

Benzo(a)pyrene

- Lists of [219 pathways](#); [1503 reaction entries](#); [249 biotransformation rule entries](#); [109 reactions of toxicology](#) ([Metapathway and Pathway Graphics](#))
- Derivative work: [xenobiotic pathway](#)
- *cite using:*  
Gao J, Ellis LBM, Wackett LP (2014) Database: improving public access to microbial biocatalytic reactions and biodegradation pathways.
- For more information [join our email list](#).

KEGG PATHWAY Database  
Wiring diagrams of molecular interactions, reactions, and relations

KEGG2 PATHWAY BRITE KO GENES LIGAND DISEASE DRUG DBGET

Select prefix: map Organism Enter keywords: Benzo(a)pyrene Go Help

### Pathway Maps

KEGG PATHWAY is a collection of manually drawn pathway maps (see [last updates](#) and [change history](#)) representing our knowledge on the molecular interaction and reaction networks for:

- 1. Metabolism**  
Carbohydrate Energy Lipid Nucleotide Amino acid Other amino acid Glycan PK/NRP Cofactor/vitamin Secondary metabolite Xenobiotics Overview
- 2. Genetic Information Processing**
- 3. Environmental Information Processing**
- 4. Cellular Processes**
- 5. Human Diseases**

and also on the structure relationships (KEGG drug structure maps) in:

- 6. Drug Development**

KEGG Atlas may now be used to examine any of the KEGG pathway maps.

### Pathway Entries and Pathway Modules

Pathway entries are text representation of pathway maps, containing descriptions (for a limited number of entries, at the moment), **Pathway modules** are specification of subnetworks that correspond to tighter functional units, each represented as a list of KO identifiers (K numbers).

Search Pathway entries for [ ] Go Clear

Pathways di degradazione  
microbica

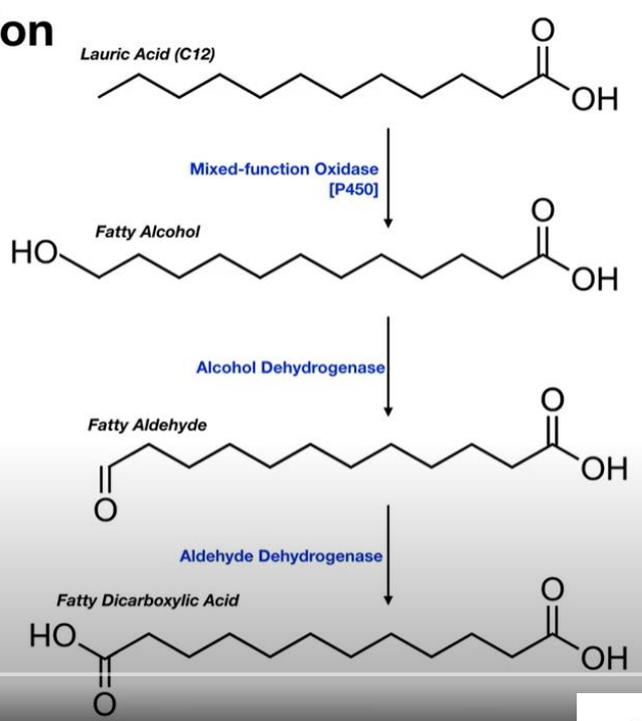
<https://www.genome.jp/kegg/pathway.html>

## Biodegradazione aerobica

- Ossidazione **omega** (metile terminale -> alcol -> acido carbossilico , richiede *ossigenasi*)
- Ossidazione **beta** a un doppio legame di un acido grasso
- Ossidazione **aromatica**

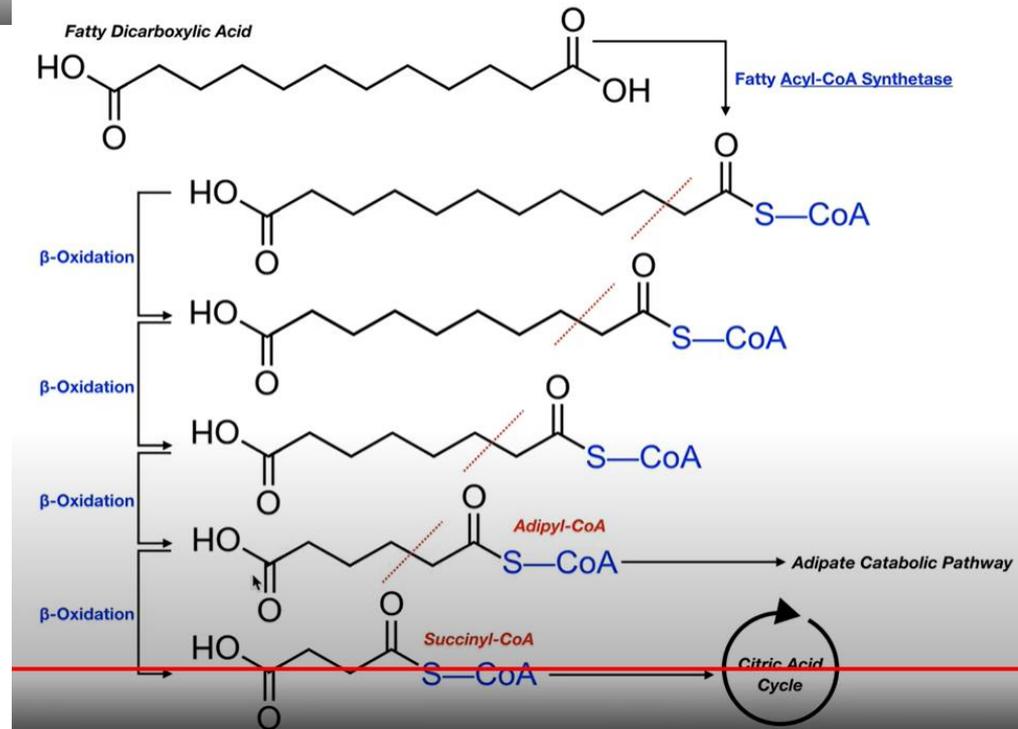
# Omega Oxidation

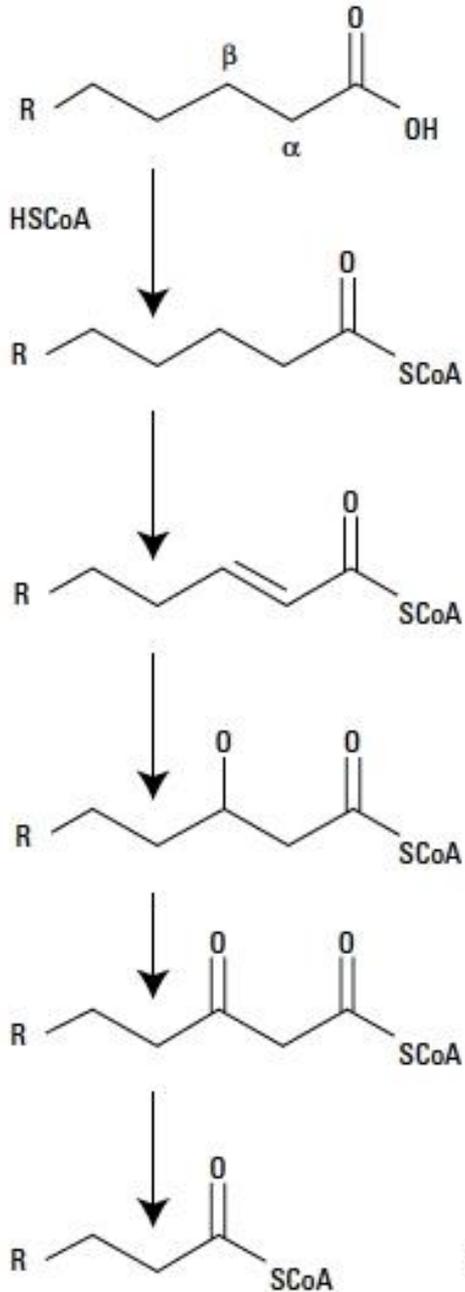
- **Omega oxidation** is important in some animals and humans with defects in  $\beta$ -oxidation enzymes.
- Omega oxidation occurs in the **smooth ER** of the liver and kidney.
- Normally occurs for **medium chain fatty acids** (MCFA | C6-C12) such as Lauric acid, shown above.
- It involves three steps on the fatty acid  **$\Omega$ -carbon**:
  - **Hydroxylation** by P450 mixed-function oxidases (NADPH  $\rightarrow$  NADP)
  - **Alcohol oxidation** to aldehyde (NAD  $\rightarrow$  NADH)
  - **Aldehyde oxidation** to carboxylic acid (NAD  $\rightarrow$  NADH)



# Ossidazione omega

<https://www.youtube.com/watch?v=2sJdYU8MI4I>





Tio-estere

(+ H<sub>2</sub>O)

Prodotto insaturo

(+ 2H)

Beta idrossi-derivato

Beta cheto-derivato

(+ 2H)

## Ossidazione beta

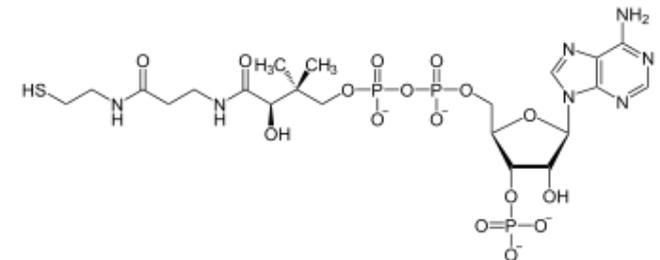


Figure 3.34.  $\beta$ -oxidation of aliphatic hydrocarbons by bacteria.  
(H)SCoA = Coenzyme A.

# Ossidazione aromatica

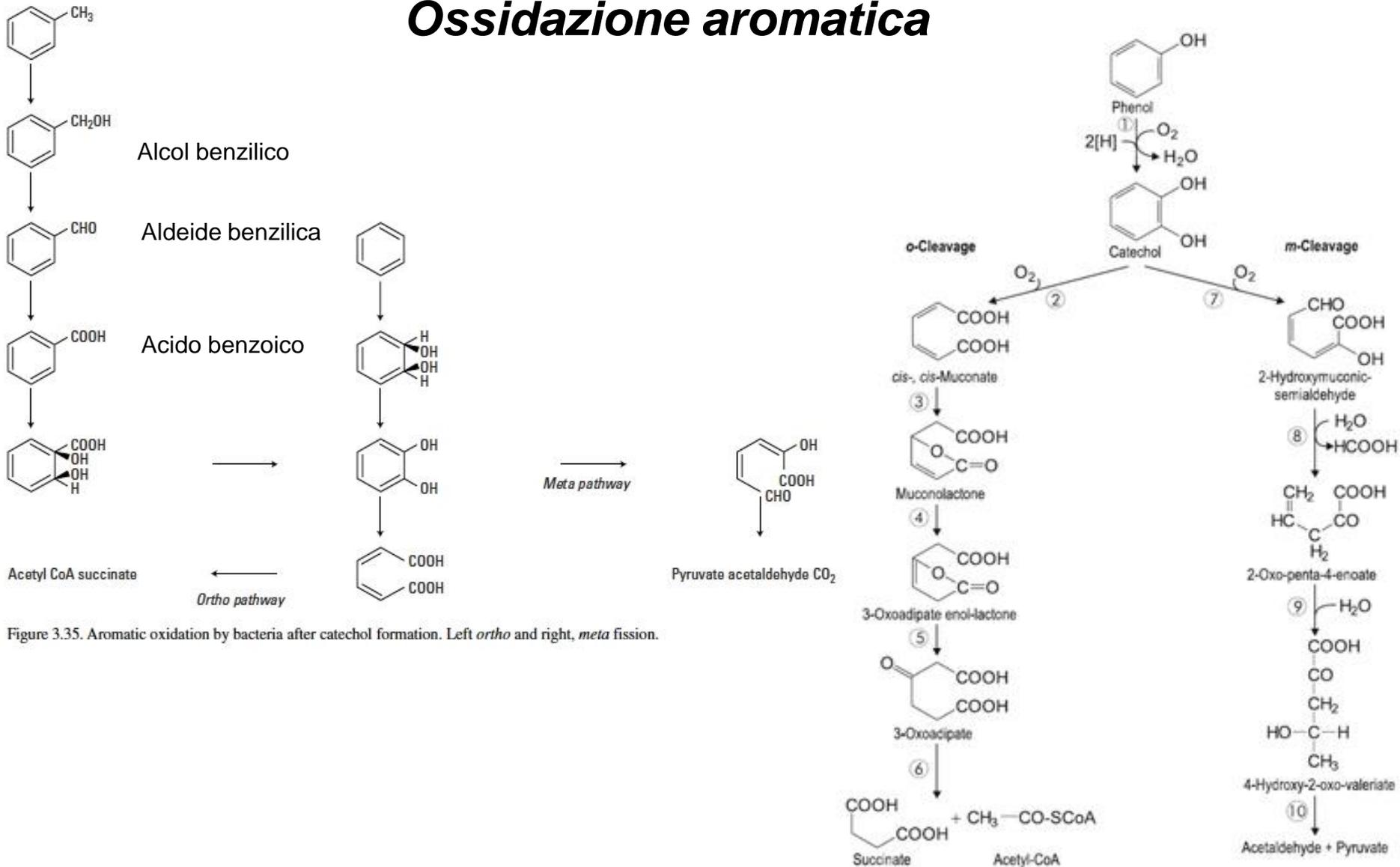


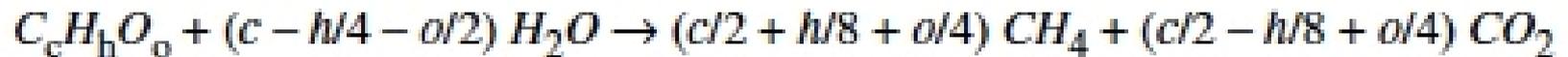
Figure 3.35. Aromatic oxidation by bacteria after catechol formation. Left *ortho* and right, *meta* fission.

# ***Degradazioni anaerobiche***

Assenza di O<sub>2</sub> quale accettore terminale di elettroni

Ambienti con riduzione di Nitrati, di Ferro (FeIII), di Manganese (Mn IV), di Solfati e perfino CO<sub>2</sub>

Nella metanogenesi si ha mineralizzazione con conversione in prodotti che contengono un atomo di carbonio



Rilevanti per dealogenazione riduttiva nei sedimenti

MTBE biodegrada più favorevolmente in condizioni anaerobiche che aerobiche

Dealogenazione riduttiva

Esistono protocolli OECD per valutare la biodegradabilità in ambiente metanogeno

Table 3.12 Ready biodegradability tests (RBT) and inherent biodegradability tests (IBT) according to the OECD.  
Population densities are in colony forming units (CFU) per ml. From [133,141].

OECD test guideline	Summary parameter	Population density (CFU/ml)
<i>Ready biodegradability</i>		
301E: Modified OECD screening test	DOC	$(0.5 - 2.5) \times 10^2$
301B: CO <sub>2</sub> evolution	CO <sub>2</sub>	$(2 - 10) \times 10^5$
301F: Manometric respirometry test	O <sub>2</sub>	$(2 - 10) \times 10^5$
301A: DOC Die-away test	DOC	$(2 - 10) \times 10^5$
301D: Closed bottle test	O <sub>2</sub>	$(0.5 - 2.5) \times 10^3$
301C: Modified MITI(I) test	O <sub>2</sub>	$(2 - 10) \times 10^5$
306: Biodegradability in Seawater	DOC	
<i>Inherent biodegradability</i>		
302B: Zahn-Wellens test	DOC	$(0.7 - 3) \times 10^7$
302A: Modified SCAS test	DOC	$(2 - 10) \times 10^7$
302C: Modified MITI(II) test	O <sub>2</sub>	$(0.7 - 3) \times 10^6$
<i>Simulation tests</i>		
303A: Activated Sludge Units	DOC	
303B: Biofilms	DOC	
304A: Inherent Biodegradability in Soil	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	
307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	
308: Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	
309: Aerobic Mineralization in Surface Water	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	

Table 3.11. Influence of molecular structure on the biodegradability of chemicals in the aerobic environment.

Type of compounds or substituents	More biodegradable	Less biodegradable
Hydrocarbons	linear alkanes > C <sub>12</sub> alkanes with not too high molecular weight linear chain -C-C-C- aliphatic mono- and bicyclic aromatic	linear alkanes < C <sub>12</sub> high molecular weight alkanes branched chain -C-O-C- aromatic polycyclic aromatic
Aliphatic chlorine	Cl more than 6 carbons from terminal carbon	Cl at 6 or less carbon atoms from terminal C
Substituents to an aromatic ring	-OH -CO <sub>2</sub> H -NH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	-F -Cl -NO <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>

Una molecola persistente:

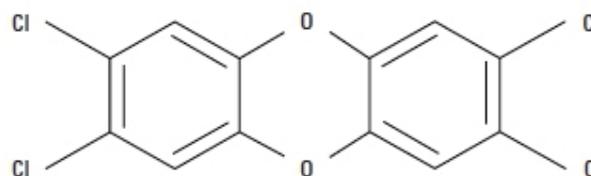


Figure 3.36. Molecular structure of 2,3,7,8-tetrachloro-*p*-dioxin (TCDD).

Table 3.13 Ready biodegradability tests (RBT) and inherent biodegradability tests (IBT) according to the OECD.  
Population densities are in colony forming units (CFU) per ml. From [61,62]

Type of test	Summary parameter	Population density (CFU/ml)
<i>Ready biodegradability test</i> [61]		
Modified OECD screening test	DOC	$(0.5 - 2.5) \times 10^2$
CO <sub>2</sub> evolution	CO <sub>2</sub>	$(2 - 10) \times 10^5$
Manometric respirometry	O <sub>2</sub>	$(2 - 10) \times 10^5$
DOC die-away	DOC	$(2 - 10) \times 10^5$
Closed bottle	O <sub>2</sub>	$(0.5 - 2.5) \times 10^3$
MITI(I)	O <sub>2</sub>	$(2 - 10) \times 10^5$
<i>Inherent biodegradability</i> [61]		
Zahn-Wellens test	DOC	$(0.7 - 3) \times 10^7$
SCAS test	DOC	$(2 - 10) \times 10^7$
MITI(II)	O <sub>2</sub>	$(0.7 - 3) \times 10^6$