

Valutazione del rischio chimico

CdL Magistrale Interateneo in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio
Università di Udine e Università di Trieste

CdL Magistrale in Chimica
Università di Trieste

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

- http://www.acad.bg/ebook/cheminformatics/van%20Leeuwen_Risk%20Assessment%20of%20Chemicals-An%20Introduction%202nd%20ed.pdf

Valutazione del rischio chimico

Scienza delle tre S

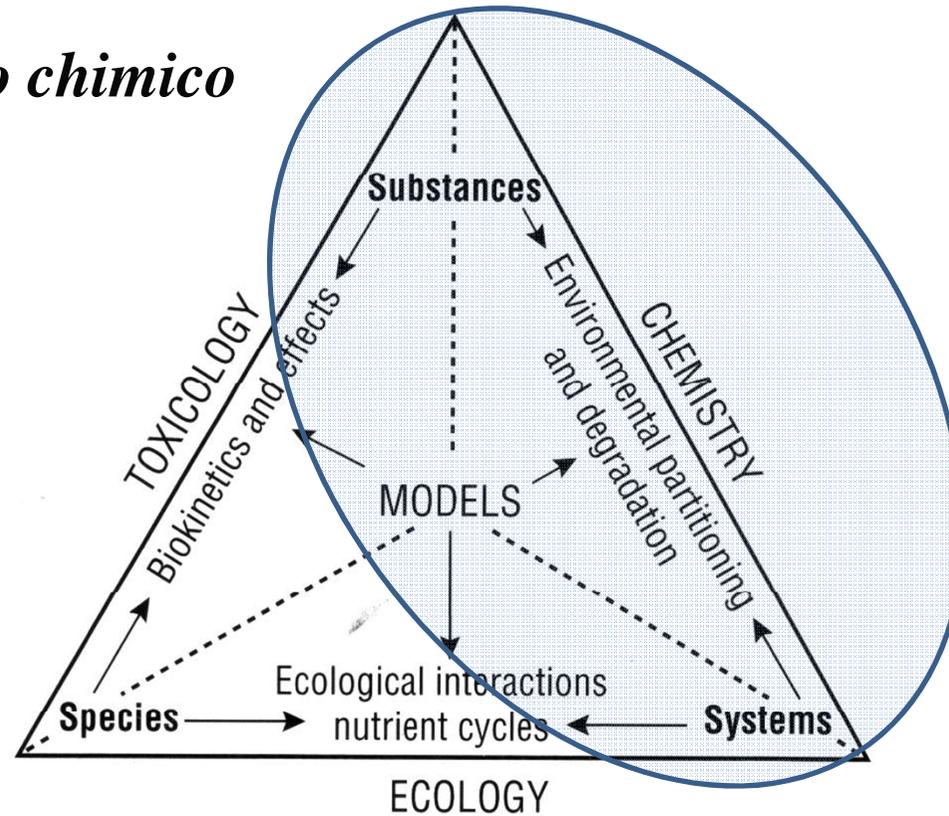


Figure 6.1. Ecotoxicology is a multi-disciplinary study into the toxic effects of substances on species in complex systems [1].

With few exceptions, computational models are central to environmental risk assessment and analysis.

However, the modeling process involves more than obtaining an equation from a textbook. The development, implementation, and quality assurance of a model is achieved through several steps, each of which requires the application of technical knowledge and judgment.

INQUINAMENTO: UN APPROCCIO SISTEMICO

SISTEMA: Insieme di elementi tra loro interagenti con **proprietà e caratteristiche nuove rispetto a quelle degli elementi costitutivi**

The System In the context of mathematical models based on conservation laws (i.e., energy, mass, and momentum), a **system** is a useful concept. It is defined as “a collection of matter, parts, and/or components which are included inside a specified, often arbitrary, boundary” (Shearer et al. 1971).

Un sistema vivente, che ha interesse più per le sue caratteristiche complessive (emergenti dalle interazioni) che per quelle dei singoli componenti, **ha bisogno di mantenersi lontano dal decadimento a semplice “insieme”, consumando, trasformando, usando il contesto**

La ***neghentropia*** corrisponde ad una diminuzione di entropia, o se si preferisce ad un aumento di entropia negativa. I **viventi sono sistemi neghentropici**, dal momento che mantengono un grado di ordine elevato, questo grado di **ordine elevato è mantenuto tale a spese dell'ambiente** in cui si trovano a vivere.

Erwin Schrödinger libro divulgativo del 1943: What is Life?

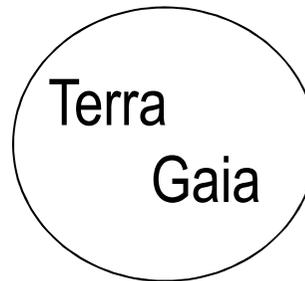
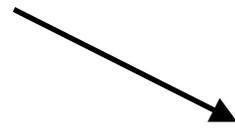
Per **struttura dissipativa** (o sistema dissipativo) si intende un sistema termodinamicamente aperto che lavora in uno stato lontano dall'equilibrio termodinamico scambiando con l'ambiente energia, materia e/o entropia. I sistemi dissipativi sono caratterizzati dalla **formazione spontanea di anisotropia, ossia di strutture ordinate e complesse**, a volte caotiche. Questi sistemi, quando attraversati da flussi crescenti di energia e materia, possono anche evolvere, passando attraverso fasi di instabilità ed aumentando la complessità della struttura (ovvero l'ordine) e diminuendo la propria entropia (neghentropia).

Il termine "struttura dissipativa" fu coniato dal **premio Nobel per la chimica Ilya Prigogine** alla fine degli anni '60. Il merito di Prigogine fu quello di portare l'attenzione degli scienziati verso il legame tra ordine e dissipazione dell'energia, discostando lo sguardo dalle situazioni statiche e di equilibrio generalmente studiate fino ad allora, e contribuendo in maniera fondamentale alla nascita di quella che oggi viene chiamata epistemologia della complessità. In natura i sistemi isolati sono solo un'astrazione o casi particolari, mentre la regola è quella di sistemi aperti che scambiano energia con i sistemi limitrofi e grazie a questo sono in costante evoluzione.

Es.:Biosfera

sistema chiuso (*consente flusso di energia ma non di massa - se escludiamo meteoriti e satelliti*):

Radiazione solare



Energia termica
radiante
(dissipazione di
calore)

La biosfera necessita dell'input energetico solare per mantenere i suoi processi (omeostasi)

Processi naturali, non producono rifiuti (wastes); tutta la materia impiegata viene riciclata, non vi è accumulo di materia/sostanze indesiderate non funzionali.

Es.: **Tecnosfera**

sistema aperto, scambia materia ed energia con l'ambiente

Attività umana

materia e energia → prodotti e/o lavoro + rifiuti (S,L,G) e calore

rifiuti (S,L,G) = Waste

{	waste water	}	effluenti
	waste gas		
	waste solids		

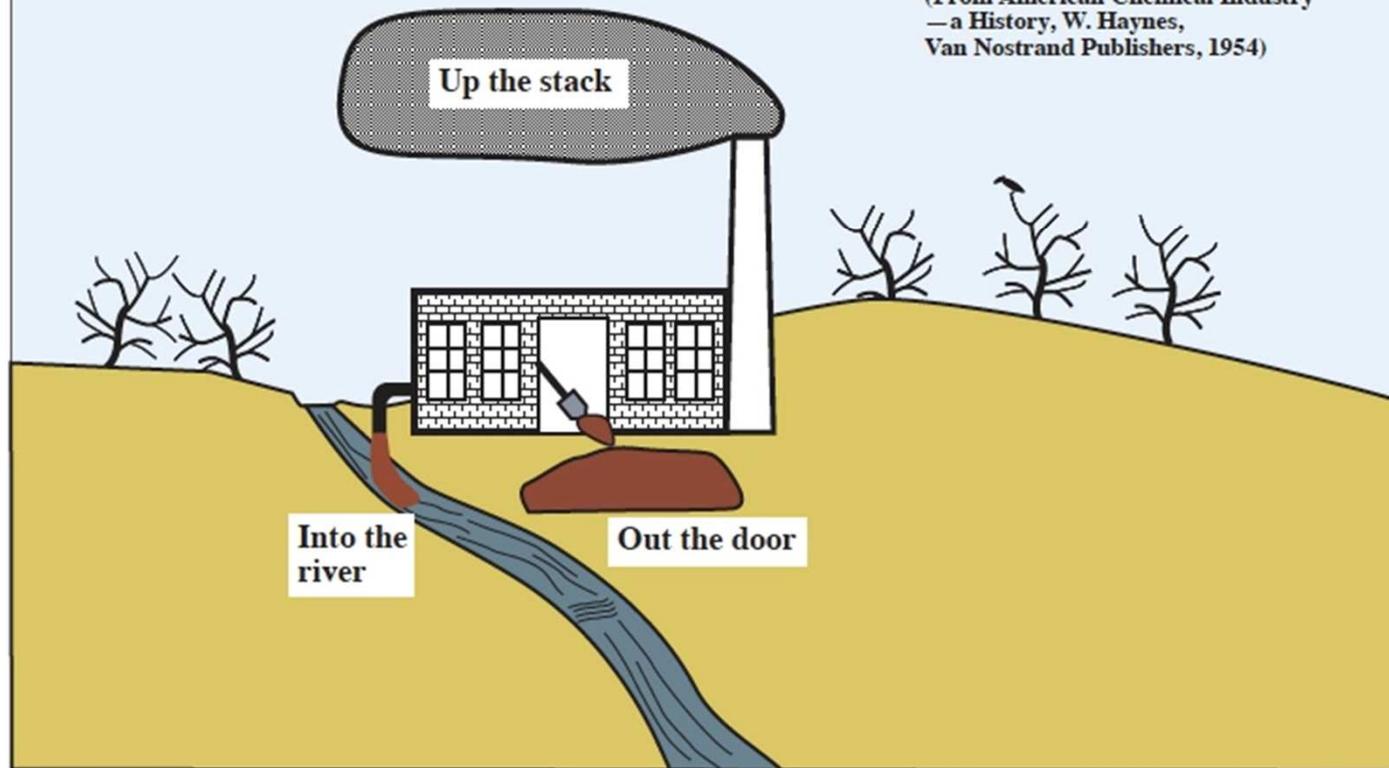
Sistemi **dentro** sistemi

La persistenza dei *wastes*
è problematica

La tecnosfera è inclusa nella biosfera

The Old Attitude: “By sensible definition any by-product of a chemical operation for which there is no profitable use is a waste. The most convenient, least expensive way of disposing of said waste—up the chimney or down the river—is best.”

(From American Chemical Industry
—a History, W. Haynes,
Van Nostrand Publishers, 1954)

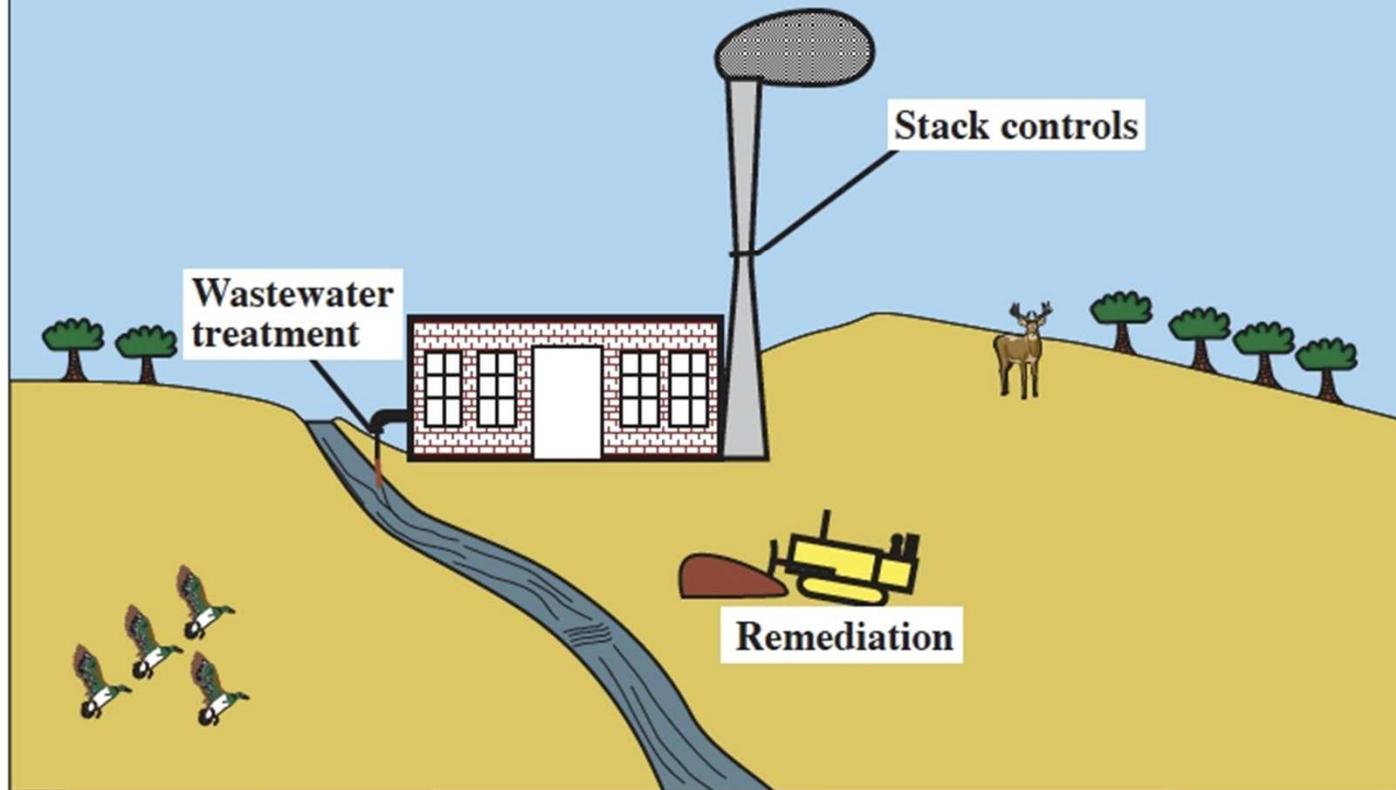


Stanley Manahan

“Benché legate, **le due componenti "uomo" e "ambiente" hanno una certa indipendenza** ed è a causa dei gradi di libertà che ne conseguono che si è via via prodotto “**disadattamento sistemico**”... (Obiettivo delle attività umane è) sostituire all'intollerabile complessità del mondo dato l'ordinata e rassicurante semplicità di un mondo artificiale (concettuale o materiale) *a misura d'uomo*. E' una necessità di *sopravvivenza*, che viene perseguita da sempre con l'uso degli strumenti. Ecco perché la tecnologia è il nostro destino, ecco perché dobbiamo intervenire sulla natura. Per non soccombere costruiamo dei *modelli semplificati del mondo*: ... La **ricostruzione tecnologica (del mondo)** pone il problema della *compatibilità* tra mondo dato e mondo artificiale, cioè dello *sviluppo sostenibile*. ...

Se è la tecnologia a generare il problema, perché vi sia qualche prospettiva di soluzione bisogna quanto meno adottare **tecnologie appropriate, meno ortogonali ai processi della natura**, e quindi più *realistiche* all'interno di una saggia visione sistemica. ”

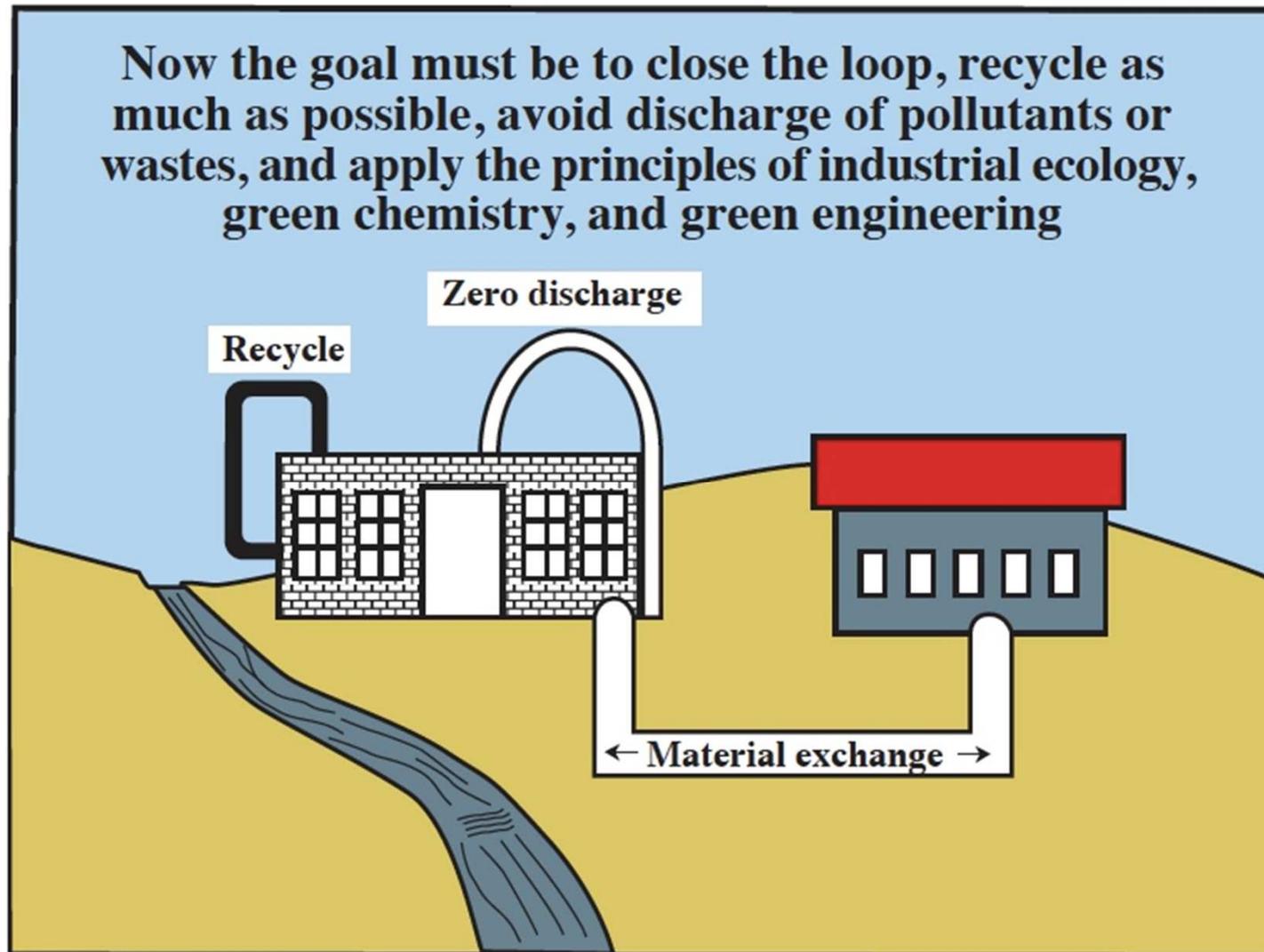
Currently: A “command-and-control” approach using “end-of-pipe” treatment measures and remediation of waste sites has reduced major environmental problems



CATNIP: cheapest available technology not involving prosecution

Stanley Manahan

Green design



Stanley Manahan

12 Principles of Green Chemistry (1)

1. **Prevention** It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it has been created.
2. **Atom Economy** Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.
3. **Less Hazardous Chemical Syntheses** Wherever practicable, synthetic methods should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.
4. **Designing Safer Chemicals** Chemical products should be designed to affect their desired function while minimizing their toxicity.
5. **Safer Solvents and Auxiliaries** The use of auxiliary substances (e.g., solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and innocuous when used.
6. **Design for Energy Efficiency** Energy requirements of chemical processes should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. If possible, synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.

12 Principles of Green Chemistry (2)

7. **.Use of Renewable Feedstocks** A raw material or feedstock should be renewable rather than depleting whenever technically and economically practicable.
8. **Reduce Derivatives** Unnecessary derivatization (use of blocking groups, protection/ deprotection, temporary modification of physical/chemical processes) should be minimized or avoided if possible, because such steps require additional reagents and can generate waste.
9. **Catalysis** Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.
10. **Design for Degradation** Chemical products should be designed so that at the end of their function they break down into innocuous degradation products and do not persist in the environment.
11. **Real-time analysis for Pollution Prevention** Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.
12. **Inherently Safer Chemistry for Accident Prevention** Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.

12 Principles of Green Chemistry

Developed by Paul Anastas and John Warner, the 12 principles list outline an early conception of what would make a greener chemical, process, or product

Anastas, P. T.; Warner, J. C.

Green Chemistry: Theory and Practice,

Oxford University Press: New York, 1998, p.30. By permission of Oxford University Press.

<http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>

“...I sistemi più vitali posseggono doti di flessibilità simili a quelle degli esseri viventi: sono incompleti, aperti e capaci di apprendere.

I sistemi progettati dall'uomo, invece, sono spesso rigidi, perché tendono a *rendere massimo il valore di qualche variabile singola*: il denaro, il rendimento, lo sfruttamento di una risorsa. Questo criterio non tien conto né delle variazioni contestuali né dei legami di retroazione omeostatica tra le variabili.

Ma, come ha osservato Bateson, **qualunque variabile, anche la più utile e positiva, oltre una certa soglia diviene tossica**, proprio perché le variazioni indotte dalla sua crescita indefinita divorano la flessibilità e divengono ben presto incompatibili con la salute e il benessere generale del sistema. ...”

“L'uomo, mobile e flessibile può adattarsi (quasi) a tutto”

G.O. Longo, *Teléma 20*, Primavera 2000

“Per inquinamento si intende l’introduzione da parte dell’uomo, direttamente o indirettamente, di sostanze o energia nell’ambiente che provochino effetti deleteri tali da minacciare la salute umana, danneggiare le risorse viventi o interferire con la fruizione dell’ambiente, anche a scopo ricreativo”

Organization for the Economic Cooperation and Development

L’INQUINAMENTO DANNEGGIA ESSERI VIVENTI

Le attività umane alterano in molti modi gli equilibri naturali

Esempi:

introduzione di conigli in Australia;

Δ CO₂ atmosferico;

eutrofizzazione corpi idrici;

POPs ubiquitari.

Categorie d'inquinamento

- Inquinamento chimico (immissione di sostanze)
- Inquinamento fisico (rad. elettromagnetica, calore, rumore)
- Inquinamento radioattivo
- Inquinamento biologico
- Inquinamento paesaggistico/estetico

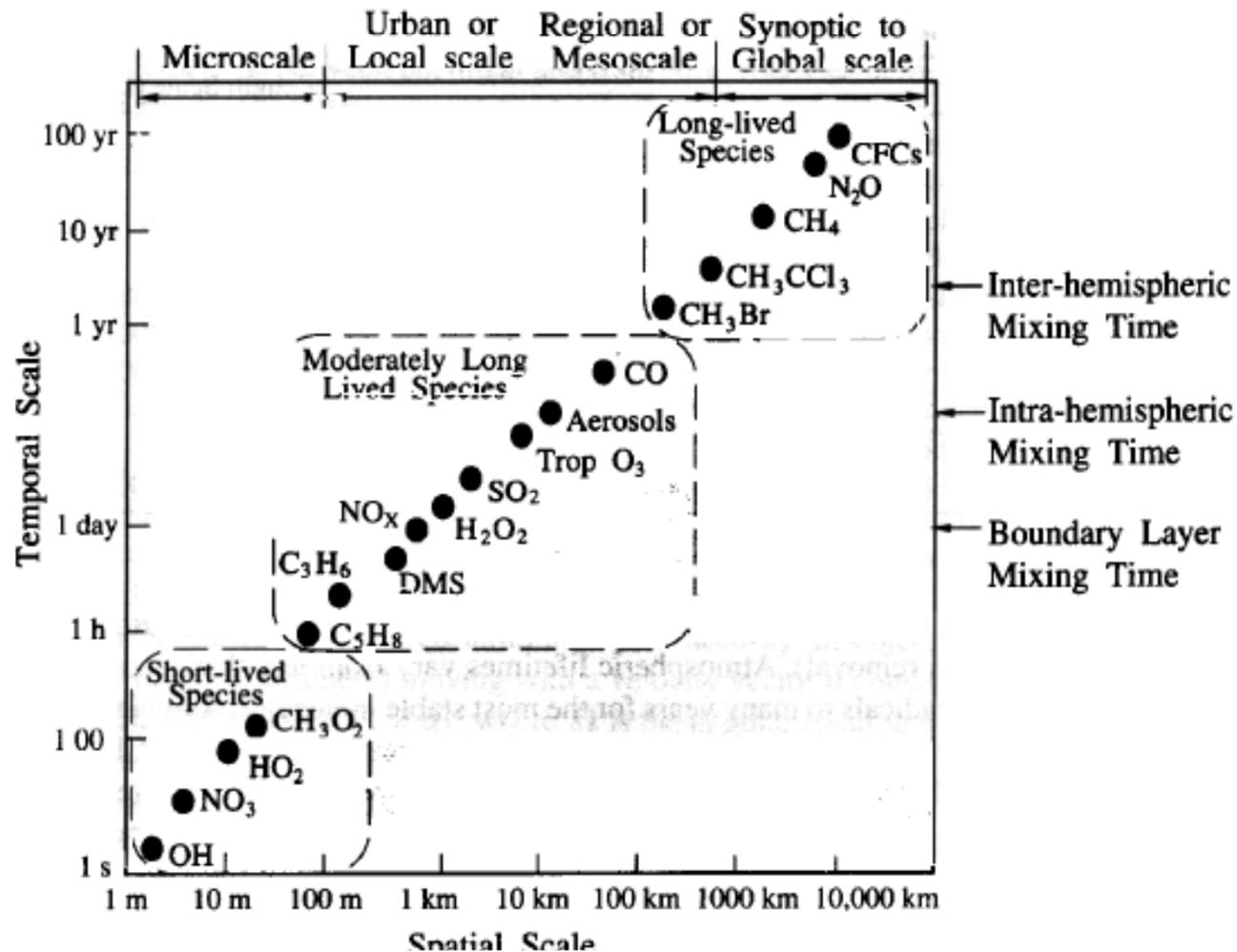
Perché l'inquinamento chimico è rilevante?

- Il mondo industrializzato / le società tecnologiche immettono **enormi quantità di sostanze** /materiali nell'ambiente
- Anche **altri tipi di inquinamento alterano la composizione chimica ambientale**
- I mattoni costitutivi degli esseri viventi sono atomi e molecole, e le sostanze **inquinanti interferiscono con la normale formazione e funzionamento degli organismi**

1.11 SPATIAL AND TEMPORAL SCALES OF ATMOSPHERIC PROCESSES

Alterazioni chimiche su scale diverse

The atmosphere can be likened to an enormous chemical reactor in which a myriad of species are continually being introduced and removed over a vast array of spatial and temporal scales. The atmosphere itself presents a range of spatial scales in its motions that spans eight orders of magnitude (Figure 1.17). The scales of motion in the atmosphere vary from tiny eddies of a centimeter or less in size to huge air mass movements of continental



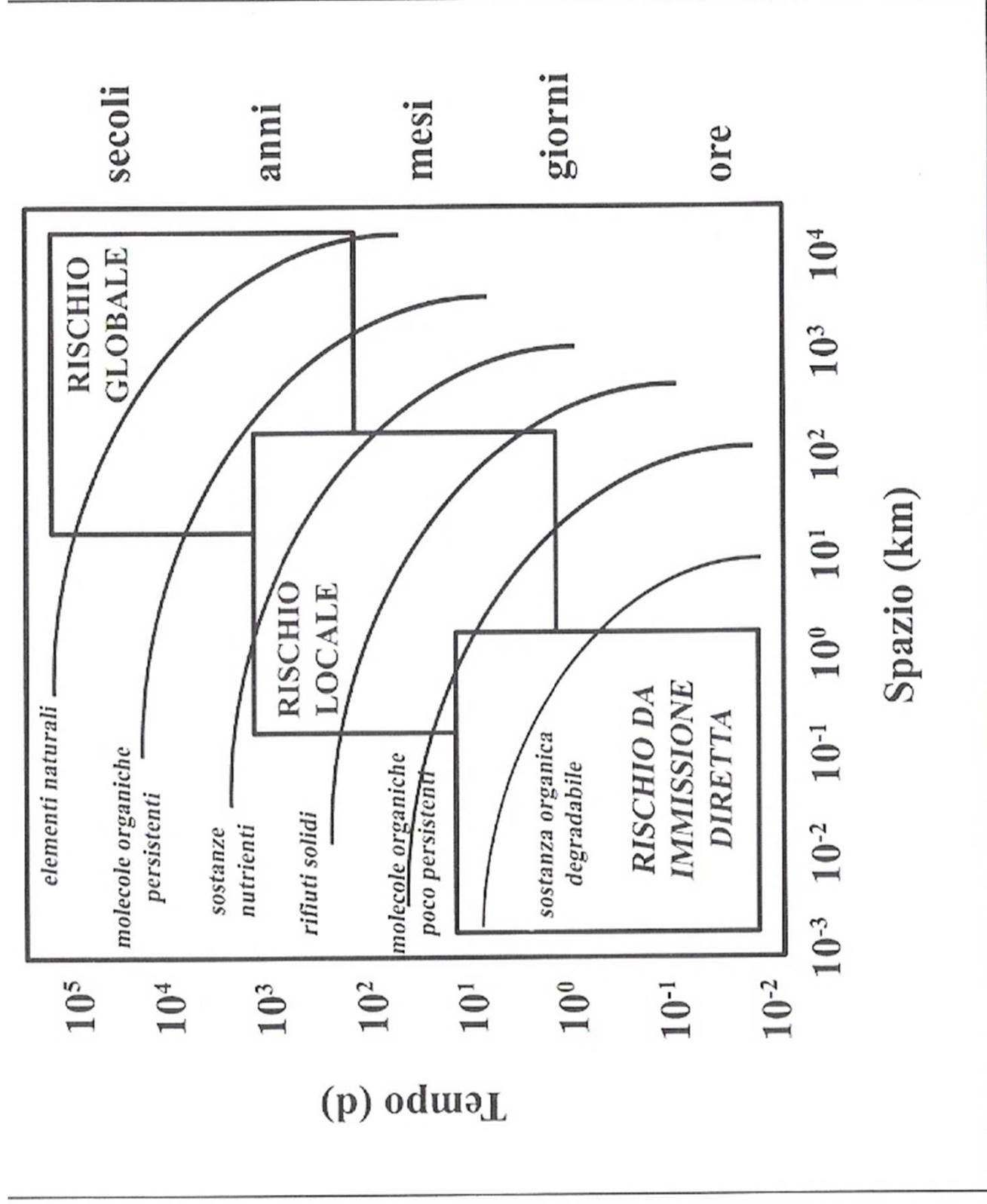


Figura 1.4. Diversi livelli di rischio in funzione della scala spazio temporale (VIGHI & BACCI, 1998, modificata).

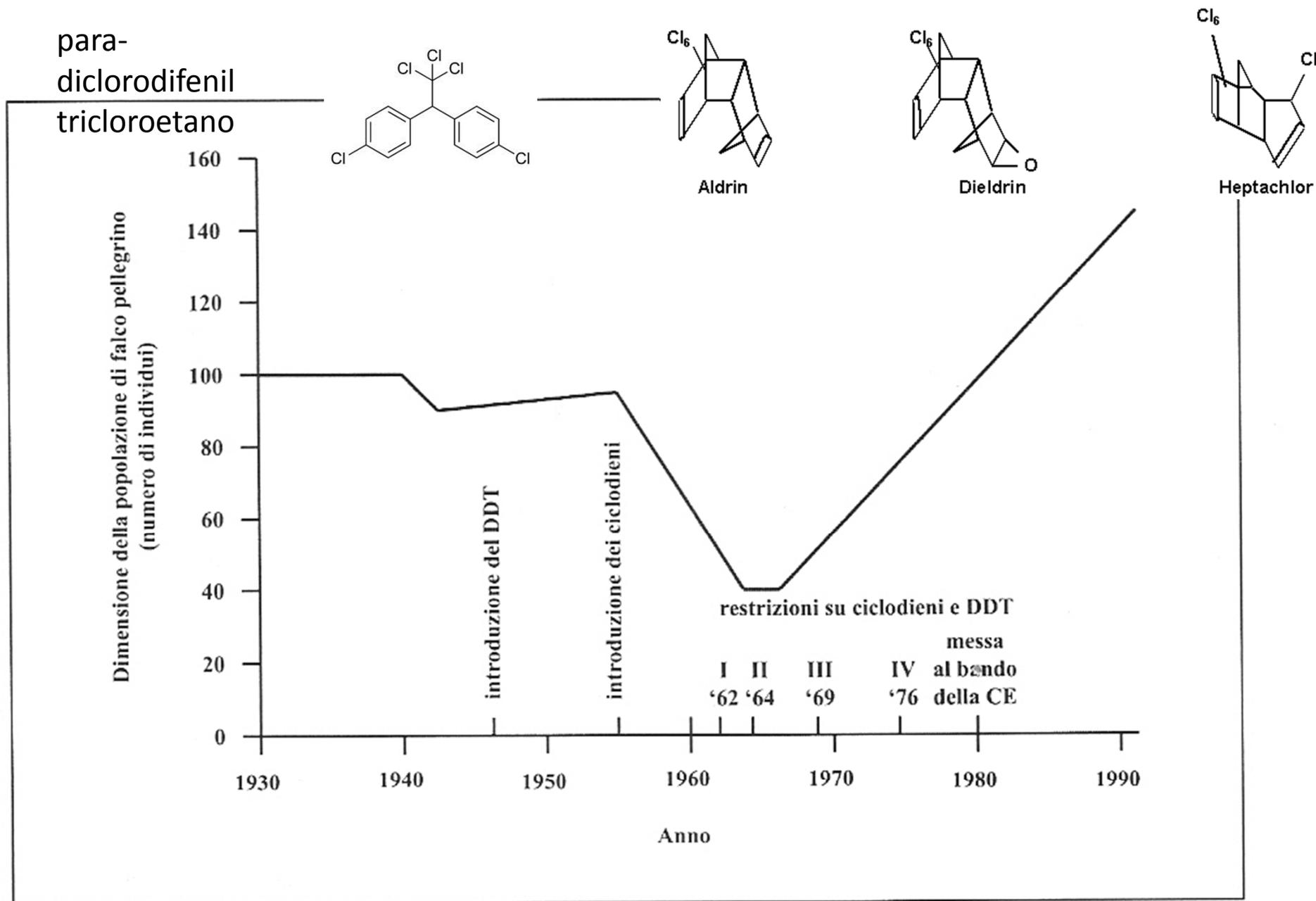
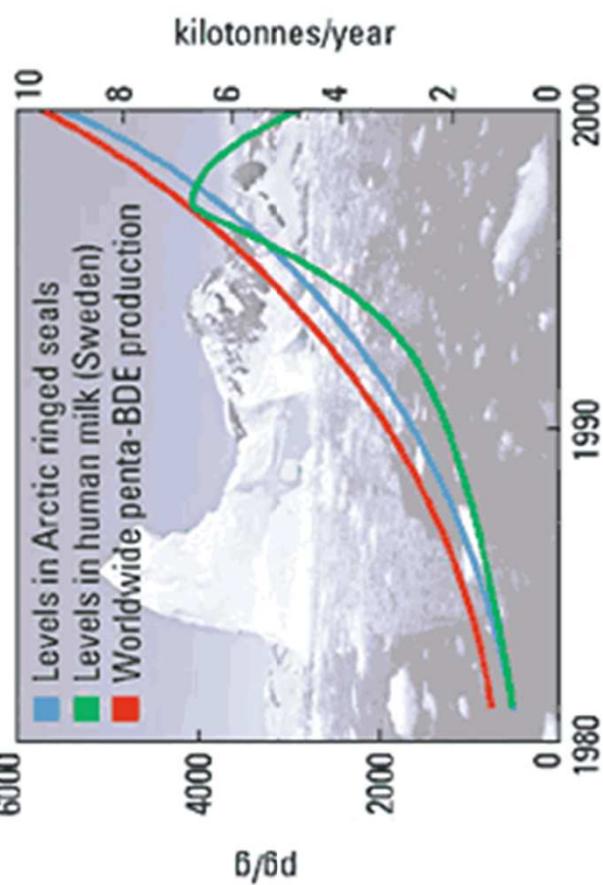
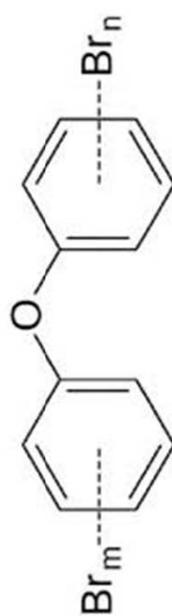
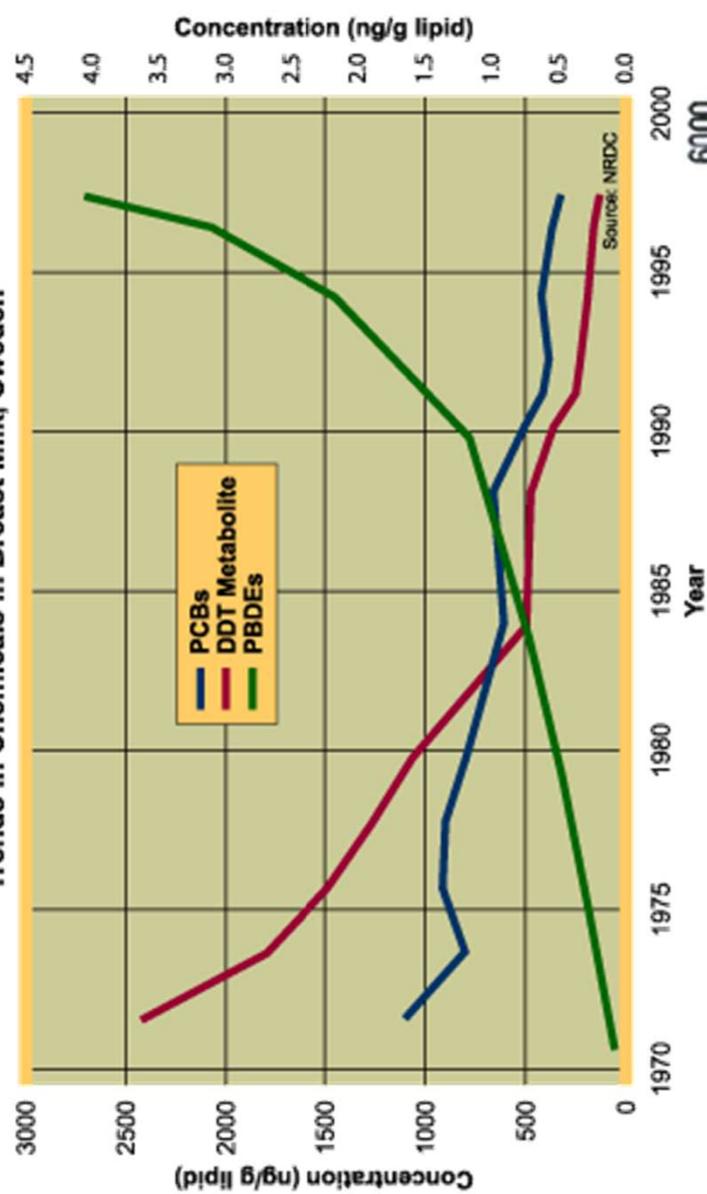


Figura 1.3. Declino e successivo recupero delle popolazioni di falco pellegrino in Gran Bretagna (la popolazione del falco pellegrino è posta pari a 100 per il periodo 1930-39) (PATCULIFFE 1993 modificata)

Trends in Chemicals in Breast Milk, Sweden



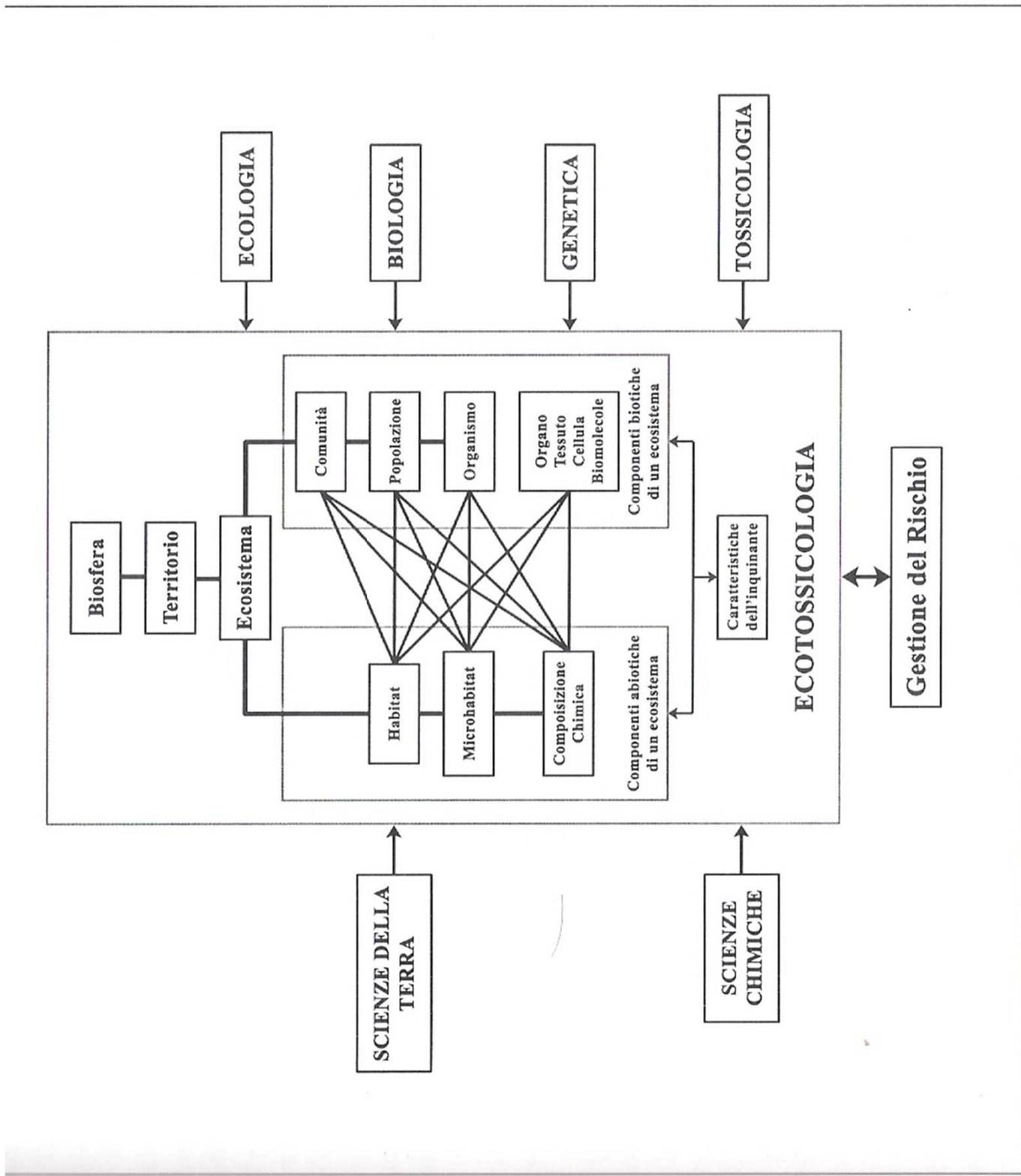


Figura 1.5. Ecotossicologia: le sue relazioni con altre discipline scientifiche e con le necessarie azioni di gestione del rischio.

Valutazione del rischio chimico

Ecotossicologia: scienza delle tre S

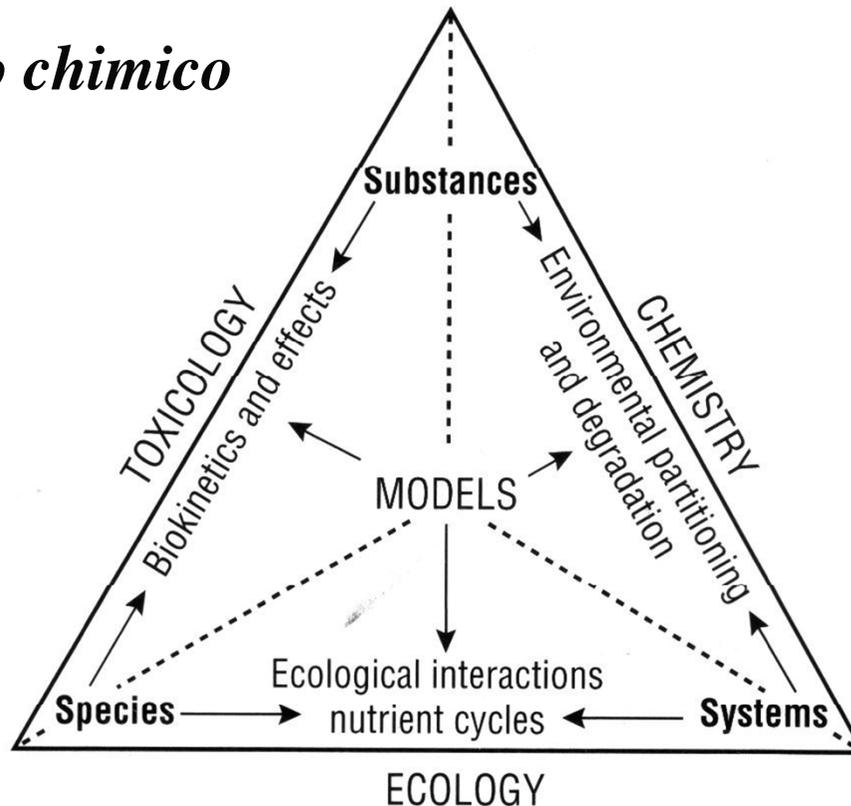


Figure 6.1. Ecotoxicology is a multi-disciplinary study into the toxic effects of substances on species in complex systems [1].

Table 6.1. “Disciplines” of ecotoxicology and some of their research topics

Chemistry	Toxicology	Ecology	Mathematics
Exposure assessment	effects assessment	community structure	environmental fate models
Transport	modes of toxic action	community functions	pharmacokinetic models
Partitioning	bioaccumulation	population dynamics	LC50 and NOEC statistics
Transformation	biotransformation	nutrient/energy cycling	species-species extrapolation
SARs/QSARs	extrapolation	various interactions	population and ecosystem models

- Rischio e pericolosità; analisi e valutazione del rischio chimico; gestione del rischio chimico nell'ambiente.
- **Chimica ambientale:** Sostanze chimiche, proprietà chimico-fisiche di rilevanza ambientale (solubilità, tensione di vapore, costanti di Henry, Kow, Koc, tempi di emivita in atmosfera, costanti di idrolisi, bioconcentrazione, fugacità). Determinazione delle concentrazioni ambientali (*Predicted Environmental Concentrations*, PECs):

LA RIPARTIZIONE TERMODINAMICA TRA LE FASI AMBIENTALI

Solubilità, tensione di vapore, costanti di Henry, Kow, Koc

parametri che discendono dalla **termodinamica**

(G.PERIN - ECOTOSSICOLOGIA - CAP.II A - I TOOL - ED.27/03/2004)

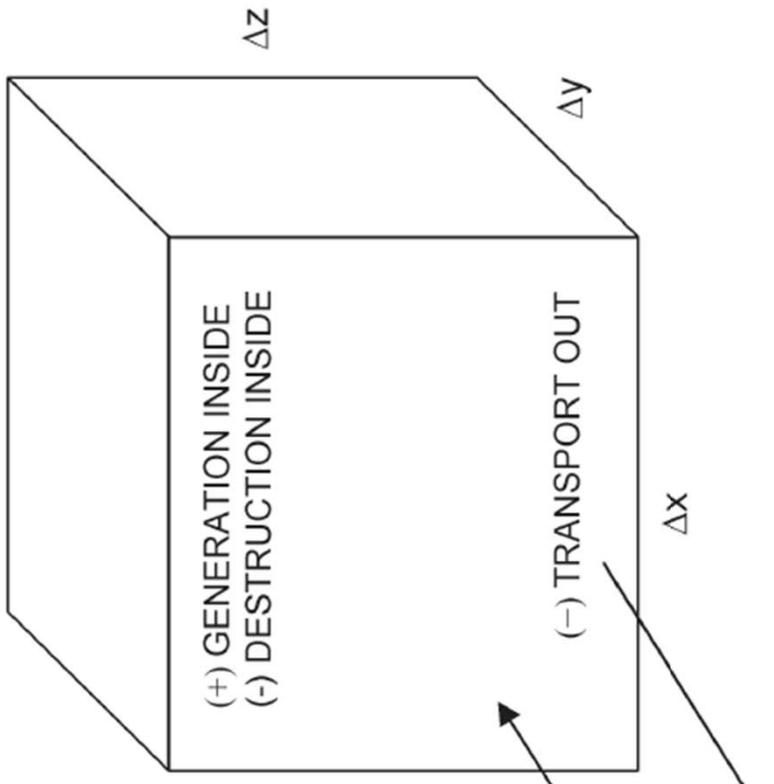
www.unive.it/media/allegato/ecotossicologia/CapII_tool_ecotoss.pdf

- ***The System*** In the context of mathematical models based on conservation laws (i.e., energy, mass, and momentum), a **system** is a useful concept. It is defined as “*a collection of matter, parts, and/or components which are included inside a specified, often arbitrary, boundary*” (Shearer et al. 1971).
- For a complete, continuous conceptual boundary in space, such as a sphere, everything inside the sphere is the system and everything outside the sphere is not. In risk assessment, ***a system can be a specific environmental compartment*** such as suspended sediment in a body of surface water, a particular type of vegetation, or an organ in the human body. To account for more complexity, a system ***can also consist of several interconnected subsystems***. For example, a lake may be represented as a system with the aqueous phase, suspended sediment, and bottom sediment as three subsystems.
- In developing mathematical models of contaminant transport, it is convenient to think in terms of a ***fixed volume in space***,

- **Mass, momentum, and energy may be transported through the boundaries of the control volume, or they may be produced or consumed by processes operating within the control volume.** By accounting for all flows, sources, and sinks, **balances** can be derived to describe momentum, energy, and mass within the system. For assessing risks from contaminants released to the environment, **mass balances** are used more widely than momentum and energy balance.

Conservation of Mass and the Mass Balance Equation

- The principle of **mass conservation** is fundamental in the sciences and engineering. Simply stated, *matter can be neither created nor destroyed; it can only be transformed from one form into another.*
- *the conversion of mass to energy that occurs in the decay of radioactive contaminants can be neglected in the context of mass conservation in environmental systems (even if the decay of ^{137}Cs to stable ^{137}Ba represents the removal of ^{137}Cs from the system)*



$$\left[\begin{array}{c} \text{change} \\ \text{in stored} \\ \text{mass} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{mass} \\ \text{transported} \\ \text{in} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{mass} \\ \text{transported} \\ \text{out} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{mass} \\ \text{generated} \\ \text{from sources} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{mass} \\ \text{destroyed} \\ \text{by sinks} \end{array} \right] \quad (2.1)$$

In many environmental applications, the equation for the time rate of change of mass is more useful. It is obtained by taking the time derivative of each term in Eq. 2.1, yielding

$$\left[\begin{array}{c} \text{time rate of} \\ \text{change of} \\ \text{stored mass} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{mass input} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{mass output} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{mass} \\ \text{generation} \\ \text{rate} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{mass} \\ \text{destruction} \\ \text{rate} \end{array} \right] \quad (2.2)$$

Stato stazionario

When the time rate of change of stored mass is zero and the rates on the right-hand side are constant. The system is then at **steady state** (i.e., there is no change of mass with time). This often occurs when a sufficient amount of time has passed to allow transients to die away. For steadystate systems, the rate of input plus generation must equal the rate of output plus destruction.

SI CONSIDERANO SPESSO LE CONCENTRAZIONI

the contaminant mass balance of Eq. 2.2 can also be expressed in terms of concentration by dividing both sides by the volume of the medium.

$$\left[\begin{array}{c} \text{time rate of} \\ \text{change of} \\ \text{concentration} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{mass input} \\ \text{per unit} \\ \text{volume} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{mass output} \\ \text{per unit} \\ \text{volume} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{generation} \\ \text{rate} \\ \text{per unit} \\ \text{volume} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{destruction} \\ \text{rate} \\ \text{per unit} \\ \text{volume} \end{array} \right] \quad (2.3)$$

The transport of contaminants dissolved or suspended in fluids is usually dominated by the bulk flow of the fluid.² This transport is quantified by the advective flux, which in one dimension is given by

$$j = Cu \quad (2.4)$$

where j is the advective flux [M/L²T], C the contaminant concentration in the fluid, and u the velocity of the fluid [L/T].

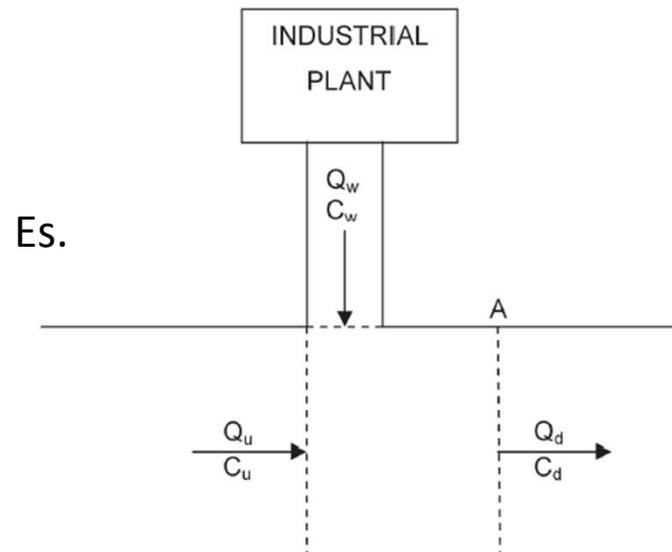
Contaminant flux is useful in that it provides a way to calculate the rate at which contaminant is transported across a surface due to advection. For simple one-dimensional problems such as rivers or pipes in which the direction of fluid flow is perpendicular to the flow area and fluid velocity and contaminant concentration are uniform across the flow area,

$$\dot{M} = jA \quad (2.5)$$

where \dot{M} is the rate at which contaminant mass crosses area A . Substituting Eq. 2.4 into Eq. 2.5 yields

$$\dot{M} = CuA = CQ \quad (2.6)$$

where Q is the volumetric flow rate of the fluid [L^3/T].



Simple Models

Three relatively simple models for contaminant concentration appear frequently throughout the risk assessment process.

First-Order Removal

Constant-source first-order removal model

Istantaneous partitioning

2.3.2.1 First-Order Removal

The kinetics of chemical reactions is often expressed as a power function of the concentration:

$$\frac{dC}{dt} = \pm kC^n$$

where k is a rate constant [$T^{-1}C^{1-n}$] and n is the reaction order. If $n = 0$, the reaction is zeroth order; if $n = 1$, it is first order; if $n = 2$, it is second order; and so on.

Many processes in risk assessment, not just chemical reactions, are either inherently first order or they are approximated as being first order.

Physically, **a first-order process is one for which the time rate of change of contaminant concentration (or mass) is proportional to the concentration (or mass) present.** The radioactive decay process and some chemical reactions are rigorously first order. Other processes, such as the *removal of contaminants from plants and animals, leaching of contaminants from buried wastes, degradation of organic contaminants* in the environment, settling of contaminants sorbed to particulate matter, and so on, are typically approximated as being first order.

Modello di rimozione del primo ordine

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

$$\frac{dC}{C} = -kdt \quad (2.9)$$

and integrating. If the contaminant concentration at $t = 0$ is C_0 , the result is

$$C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad (2.10)$$

Tempo di dimezzamento

$$C(t) = C_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Constant-Source First-Order Removal

- The **constant-source first-order removal model** is used for systems in which the contaminant is either being produced in, or is entering, an environmental compartment at a constant rate and the removal rate is first order. Examples include buildings (constant generation rate inside with venting to the exterior), well-mixed ponds or lakes (constant emission rate into the pond from either a stream or an end-of-pipe source, and first-order removal by sedimentation, degradation, etc.), vegetation (constant deposition on foliage and first-order removal by weathering, degradation, etc.), and animals (constant uptake by foraging contaminated food and first-order biological removal by excretion, metabolism, etc.).

the time rate of change of contaminant concentration is the difference between sources (the first and third terms on the right-hand side) and sinks (the second and fourth terms).

Constant source means that transport into the compartment, production within the compartment, or their sum does not change with time.

First-order removal means transport out of the compartment, destruction within the compartment, or their sum is first order. For a compartment of volume, V , this is represented by

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{\dot{M}}{V} - kC(t) \quad (2.12)$$

where \dot{M} is the rate of mass transport into or generation within the compartment. The solution for a compartment in which the concentration initially is zero [$C(0) = 0$] is

$$C(t) = \frac{\dot{M}}{Vk} [1 - \exp(-kt)] \quad (2.13)$$

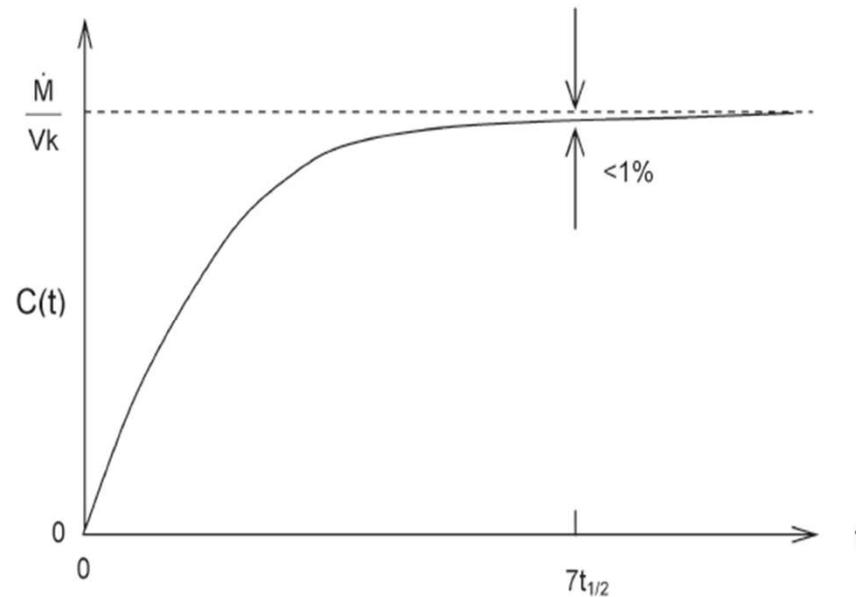


Figure 2.5 Concentration vs. time for a constant-source first-order removal model.

- contaminant concentration is plotted as a function of time. **Initially, the concentration increases linearly** with time, but the rate of increase declines continually. This occurs because **the contaminant removal rate, $kC(t)$, increases with increasing concentration** and gradually approaches the generation rate, which is not changing. As a consequence, $dC(t)/dt$ asymptotically approaches zero, and the concentration asymptotically approaches a steady-state value, $C_{ss} = \dot{M} / Vk$.

Instantaneous Partitioning

In risk assessment there are a number of important physicochemical processes in which a contaminant undergoes dynamic exchange between two different media. A conceptual model applicable to these systems is shown in Figure 2.6, which illustrates contaminant partitioning between compartments A and B.

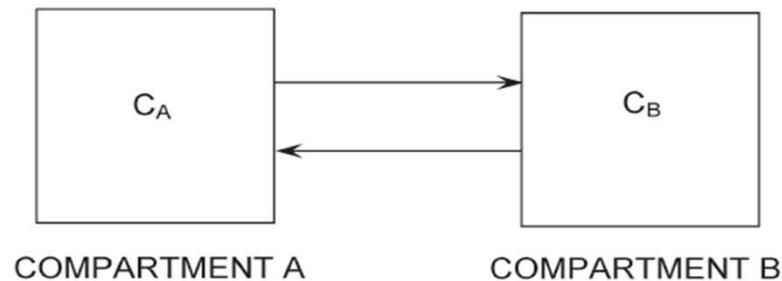


Figure 2.6 Instantaneous partitioning between two compartments.

The kinetics are illustrated in Figure 2.7 for a contaminant introduced into compartment A at $t = 0$. As time passes, the concentration in A decreases (Figure 2.7a) and the concentration in B increases (Figure 2.7b) until equilibrium is achieved and the concentrations stabilize. Contaminant partitioning between the two compartments is described by a **partition factor**, PF

A partition factor, PF which is given by

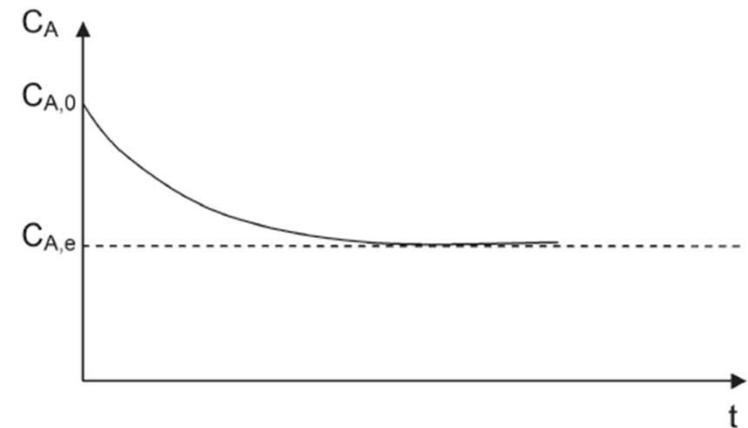
$$PF = \frac{C_B}{C_A} \quad (2.14)$$

If the time required to reach equilibrium is small compared to the time scale of interest, partitioning is approximated as occurring instantaneously; and the partition factor becomes the ratio of the equilibrium concentrations:

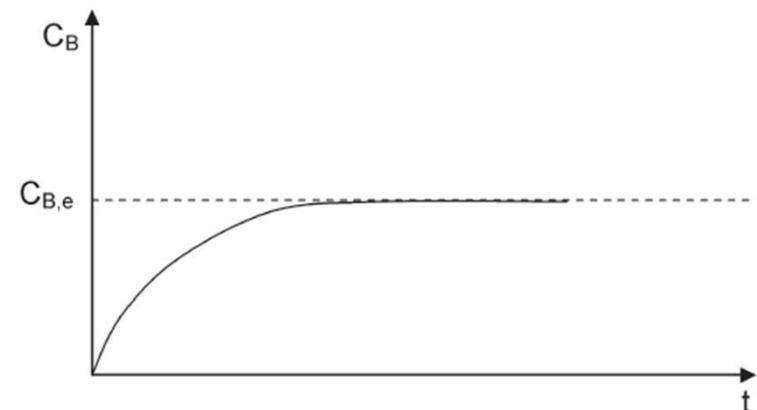
$$PF_e = \frac{C_{B,e}}{C_{A,e}}$$

Example

The mercury concentration in a reservoir is 50 ug/L. The partition factor for uptake by fish is 3.2 L/kg(f). What is the mercury concentration in fish?



(a)



- Il comportamento di un composto chimico in un sistema ambientale non può essere descritto e previsto se non si conoscono **le interazioni** della molecola specifica del composto con tutte le altre che compongono il sistema in cui il composto è immesso. Ciò in pratica significa conoscere **le interazioni energetiche** tra la molecola in esame e tutte le altre.
- In realtà non esiste alcuna reazione od interazione nell'ambiente che non sia spiegabile con un'analisi dei rapporti energetici tra molecole. I fenomeni di scambio fra fasi (aria/acqua, acqua/aria, acqua/Membrana cellulare ecc.) sono gestiti dai relativi "giochi" energetici.
- **tutte le reazioni ambientali** (e, si noti bene, con ambientali definiamo anche quelle che si realizzano nell'intimo della cellula animale) **sono sempre indirizzate al raggiungimento del minimo contenuto energetico del prodotto finale della reazione stessa con aumento dell'entropia globale**

Ad esempio, la **costante di ripartizione Ottanolo/Acqua (o K_{ow})** discende da principi termodinamici che implicano **l'eguaglianza, all'equilibrio, dei potenziali chimici della specie considerata nell'ottanolo e nell'acqua.**

Cio' permette, laddove necessario di derivare la K_{ow} da informazioni termodinamiche e/o strutturali della molecola anche se poi, nelle formulazioni "quotidiane" si inserirà il valore numerico della K_{ow} *sic et simpliciter* senza piu' preoccuparsi dell'origine termodinamica del parametro e detto valore sarà utilizzato in molte operazioni ecotossicologiche come, ad esempio, **per valutare quanto di un composto viene ripartito (bioaccumulato) tra la fase acqua e la fase lipidica di un tessuto animale.**

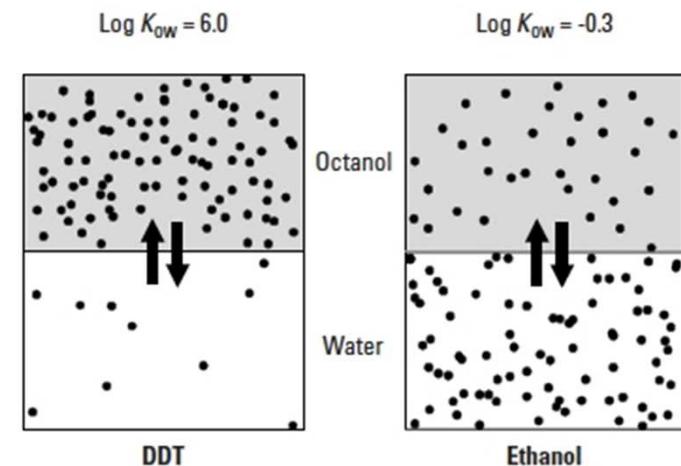


Figure 9.1. Illustrations of the octanol-water partition coefficient, together with examples of a hydrophobic (DDT = *p,p'*-dichlorodiphenyl trichloroethane) and a hydrophilic (ethanol) compound.

- L'equilibrio di ripartizione di un sostanza organica tra ottanolo e dell'acqua è spesso utilizzato come misura della idrofobicità del composto in soluzione acquosa. In termini di valori di concentrazione [mol/L], il coefficiente di partizione n-ottanolo-acqua, K_{ow} , è definito da:

$$K_{ow} = C_o/C_w \quad \text{adimensionale}$$

dove C_o e C_w denotano la concentrazione del composto in n-ottanolo e acqua, rispettivamente. Il presupposto teorico di K_{ow} come struttura termodinamica è la sua indipendenza dai valori assoluti di C_o e C_w in accordo con legge di Nernst. In pratica, tuttavia, i **valori K_{ow} sono valutati a bassi valori di concentrazione** per soddisfare questa condizione. Si noti inoltre che K_{ow} è di solito solo debolmente dipendente dalla temperatura, e che valori sperimentali e calcolati in genere si riferiscono a 25 °C e 1 atm come condizioni standard.

- Per i composti organici, K_{ow} valori tipicamente variano tra 10^{-4} e 10^8 e quindi coprono almeno 12 ordini di grandezza. Di conseguenza, l'idrofobicità è spesso espressa come $\log K_{ow}$

Bisogna ricordare é che lo **stato energetico di un sistema dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla sua composizione chimica**. Quando parliamo dello stato energetico di una molecola, in realtà ci riferiamo a tutta la popolazione di quella specie molecolare in rapporto a tutte le altre presenti nel sistema: quindi parliamo di un valore medio di energia riferito a quella popolazione di molecole. In buona sostanza l'energia di un composto *i*-esimo (ad esempio: esaclobenzene) nel sistema scelto (aria, acqua, suolo, cellula animale ecc.) puo' essere riferita a una cosiddetta **energia libera totale** che é rappresentata dalla somma dei contributi energetici di tutte le specie presenti.

- Infatti ogni molecola presente nel sistema non può non interagire con le altre sia attraverso legami di Van der Waals, legami di idrogeno, legami dipolo-dipolo ecc., sia per occupare uno spazio preciso (impedimenti sterici), quand'anche non vi siano specifici processi chimici o chimico-fisici (es.: processi di complessazione, di cui il più semplice, in soluzione acquosa, è dato dal processo di solvatazione del composto in esame con le molecole d'acqua).
- Tutte queste interazioni **contengono energia** che deve essere ridotta, alla fine della somma dei processi, al minimo possibile (condizione di equilibrio).

- In termini termodinamici noi diremo che **l'entropia dei sistemi** esaminati tende sempre ad aumentare: legge fondamentale ed indissolubile in tutti i sistemi non viventi. Solo nel processo della vita - e nel tempo infinitesimo della vita singola se comparato con il tempo dell'Universo - i processi sono sintropici per rientrare, con la morte della struttura biologica, nuovamente e necessariamente in quelli entropici.
- La vita, quindi, prende a "prestito" l'entropia restituendola "onestamente" e senza interessi al termine dell'uso che le é stato autorizzato da chi ha creato e puo' gestire, in modo indipendente, l'energia.

The basic physico-chemical data types of properties required at Annex VII of the REACH regulation for all substances are:

- Melting point
- Boiling point
- Density
- Granulometry (particle size distribution)
- Vapour pressure
- Octanol–water partition coefficient
- Water solubility
- Surface tension
- Flash point
- Flammability, including pyrophoricity and flammability in contact with water
- Auto-flammability or self-ignition temperature
- Explosive properties
- Oxidising properties.

Why is vapour pressure important?

Vapour pressure is one of the physico-chemical properties for which the value determined has significant influence on a number of areas of the chemical safety assessment. Some examples are discussed here.

A very high vapour pressure indicates:

- The substance might tend to volatilise from test systems, so special adaptations to guideline test methods should be considered, for example sealed vessels, no headspace.
- Inhalatory exposure of humans in the workplace, public domain or from consumer use could be significant; it may be important that measured inhalatory toxicity data are available.
- Releases to the air from industrial and wide dispersed uses, including wastewater treatment plants, are likely to be important in the environmental exposure assessment.

A very low vapour pressure indicates:

- Dermal and, in some circumstances, oral exposure pathways for humans may be more relevant than the inhalatory pathway.
- Default releases to air from ERCs (environmental release categories) are likely to be significant overestimates. Some SPERCs (Specific Environmental Release Categories) include variable release rates to air dependent on the vapour pressure of the substance.
- Measured vapour pressure for the REACH data set should preferably use experimental techniques that are less susceptible to influence from volatile trace impurities.

La pressione di vapore) di una [sostanza](#) o di una [miscela liquida](#) è la [pressione parziale](#) del suo [vapore](#) quando si raggiunge l'[equilibrio](#) fra la [fase](#) liquida e quella [aeriforme](#)

Safety assessment – flash point

The value of the flash point is a measure of flammability of a liquid test substance. A value should be measured for a representative sample and multiple samples from different technical grades may be necessary. This would be, for example, if the composition is variable. Flash point is an example of a property that can be significantly influenced by impurities present, for example residual solvent, which may be more volatile and flammable than the major constituent(s).

Il **punto di infiammabilità** o **punto di fiamma** (in inglese *flash point*) di un combustibile è la temperatura più bassa alla quale si formano vapori in quantità tale che in presenza di ossigeno (aria) e di un innesco danno luogo al fenomeno della combustione.

Why does octanol–water get mentioned so much?

The octanol–water partition coefficient is an equilibrium constant and is usually expressed as $\log K_{ow}$ (or $\log P$). It is significant in various respects in a chemical safety assessment for an organic substance, including multi-constituent and UVCB (unknown or variable composition, or biological origin) substance types. It is not relevant for inorganic substances. In the property data set the value of $\log K_{ow}$ represents the substance's affinity for lipid-like media or for aqueous media, and is an important predictor of other properties that are associated with uptake from solution into tissue (bioaccumulation; aquatic ecotoxicity) and adsorption to organic substrates (K_{oc} , and hence distribution between water and sludge in a waste-water treatment plant and fate in the wider environment). In exposure modelling, the value of $\log K_{ow}$ has a role in determining exposure of humans and predators via the food chain. Some human exposure models also utilise $\log K_{ow}$ as an input.