

# **Valutazione del rischio chimico**

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

CdL Magistrale in Chimica  
Università di Trieste

Docente  
Pierluigi Barbieri

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

# *Valutazione del rischio chimico*

Processo chimico

(Emissioni) ...CONTINUA...

(Dispersione  
Trasferimenti di fase  
trasformazioni ambientali)

**Esposizione** / PEC

**Valutazione  
del rischio**

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

# Disponibilità e produzione di dati

## Misure

Per ottenere informazioni sulle emissioni il modo più diretto è effettuare **misure negli effluenti liquidi e nei flussi di gas** emessi.

Una **misura però si riferisce soltanto ad un campione** preso in un particolare momento da un flusso che può variare nel tempo anche per quel che riguarda le concentrazioni dei composti d'interesse.

Il risultato deve quindi essere trasformato in **dati di emissione più generalmente applicabili**, sulla base delle conoscenze del processo o attività durante il campionamento ed in generale nel tempo (specie per emissioni a blocchi o di picco).

**Informazioni sulle condizioni di processo**, spesso più difficili da ottenere di uno o più campioni. Posson esser utili informazioni su qualità e quantità di materie prime e prodotti e sulle emissioni in impianti pilota o su piccola scala.

Per molte sostanze non ci sono dati di emissione misurati.

- **Calcoli specifici**

### 1) Calcoli di bilancio di massa

Se in un sistema sono misurati tutti i flussi eccetto uno, questo può essere calcolato. Per un certo processo o attività e per un certo periodo vale:

$$I = E_w + E_a + E_s + W + P + dS + D \quad (2.1)$$

where

- $I$  = input (amount produced, purchased, etc.)
- $E_w$  = amount discharged with wastewater
- $E_a$  = amount emitted into the air
- $E_s$  = amount released to the soil
- $W$  = amount in outgoing waste
- $P$  = amount in outgoing product
- $dS$  = difference in amount in storage at start and end of period
- $D$  = amount degraded (thermally, biologically and chemically).

# Esempio

Determinazione delle emissioni di  $\text{CHCl}_3$  in aria in un impianto farmaceutico che usa il cloroformio come solvente

L'input (il quantitativo comperato dalla compagnia) dovrebbe essere uguale all'output (il quantitativo - misurabile -rilasciato negli effluenti liquidi e nei rifiuti più quello emesso in aria e al suolo - difficile da misurare)

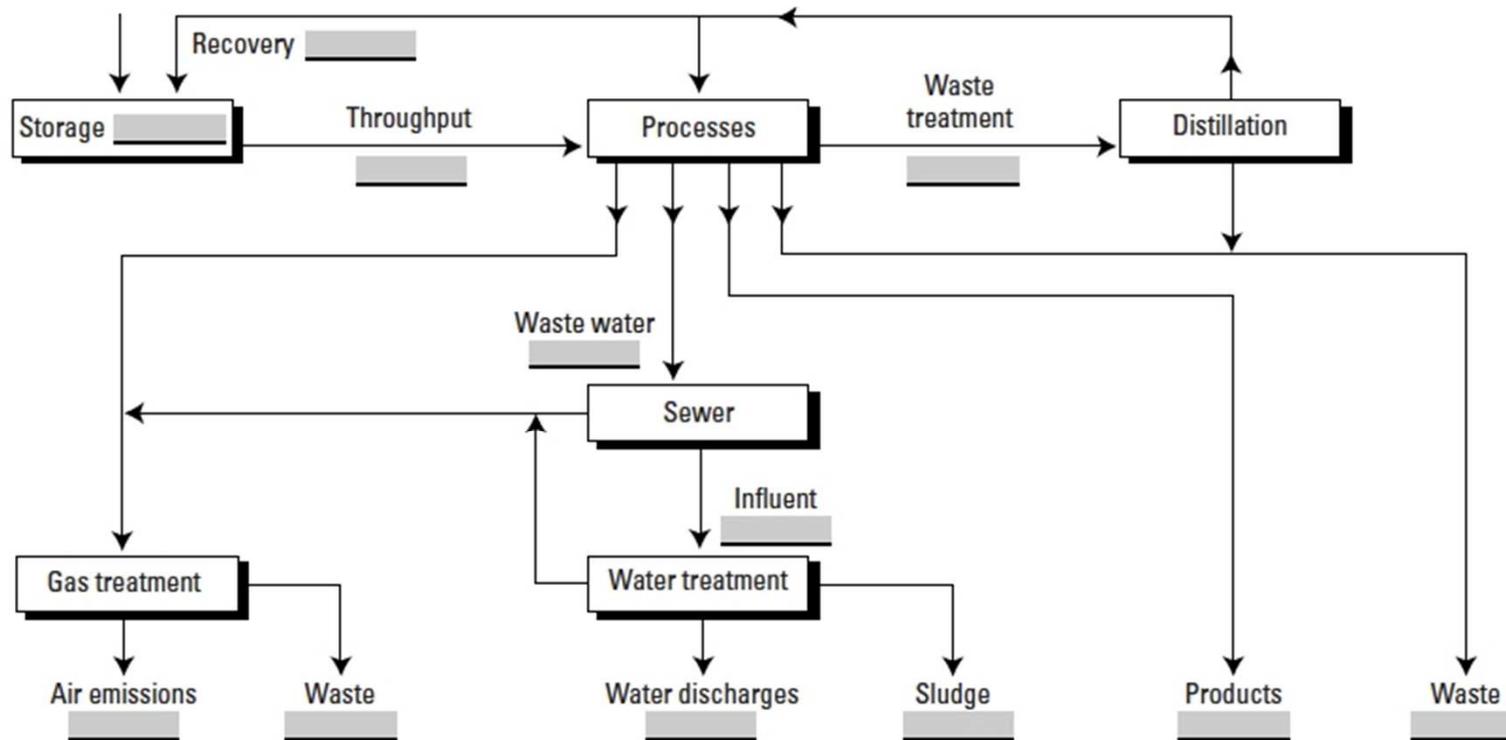


Figure 2.8. Simplified diagram of the processing and composition of mass balances of solvents. Each grey block contributes to the mass balance of the solvents [7].

## 2. Calcoli basati su caratteristiche del processo e proprietà della sostanza

Per stimare il rilascio di una sostanza in un solo comparto (es. evaporazione di solvente da un serbatoio aperto o di IPA da un legno trattato con creosoto (derivante dalla distillazione o di legna, o di catrami minerali)).

### 1.+ 2.

Si impiegano modelli che accoppiano bilanci di massa con calcoli basati su caratteristiche di processi e sostanze in particolare per composti organici; si deve tener conto di solubilità in acqua, tensione di vapore, coefficiente di partizione tra ottanolo e acqua, assieme a caratteristiche definite dei processi (T, P, flussi). Risulta non banale incorporare cinetiche di biodegradazione in considerazione delle incertezze sugli adattamenti delle popolazioni microbiche e sulle bio-cinetiche (popolazioni di microorganismi es. negli impianti di trattamento dei reflui non sono stabili nei fanghi e variano tra impianto e impianto).

Es.: <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>

- WVOLWIN™: Estimates the rate of **volatilization of a chemical from rivers and lakes; and calculates the half-life for these two processes from their rates**. The model makes certain default assumptions with respect to water body depth, wind velocity, etc.
- STPWIN™: Using several outputs from EPI Suite™, this program predicts the removal of a chemical in a typical activated sludge-based sewage treatment plant. Values are given for total removal and three processes that may contribute to removal: **biodegradation, sorption to sludge, and air stripping**. The program assumes a standard system design and set of default operating conditions.
- LEV3EPI™: This program contains a level III multimedia fugacity model and predicts **partitioning of chemicals among air, soil, sediment, and water under steady state conditions** for a default model "environment". Some (but not all) system default values can be changed by the user.

## Applicazione di fattori di emissione

Misure e calcoli specifici vengono effettuati solo per un numero limitato di sorgenti e sostanze.

I risultati di queste misure possono essere impiegati per *derivare fattori di emissione, che devono essere correlati alle dimensioni dell'attività (il volume di produzione del processo).*

Questi fattori di emissione possono essere *usati per calcolare le emissioni di altre sostanze trattate in modo simile* per cui misure on site non siano pratiche o possibili.

I fattori di emissione possono esser usati a livello di:

- 1) Apparato o impianto
- 2) Settore industriale
- 3) Nazione

Possono essere significativamente diversi.

Vengono *determinati per ben definite situazioni tecniche* (tipo di pompe, bruciatori, tecnologie di abbattimento) *o mediando* e considerando tecnologie antiche

- <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013>
- <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009/part-b-sectoral-guidance-chapters/1-energy/1-b-fugitives/1-b-1-b-solid-fuel-transformation.pdf>
- [www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/bgdocs/b12s02\\_may08.pdf](http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/bgdocs/b12s02_may08.pdf)

# *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 - prodotti più tossici dei reagenti)
- Processi di: trasporto / bioaccumulo / trasformazione abiotica / biotrasformazione / biodisponibilità

# Processi di trasporto

## Meccanismi di trasporto

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

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

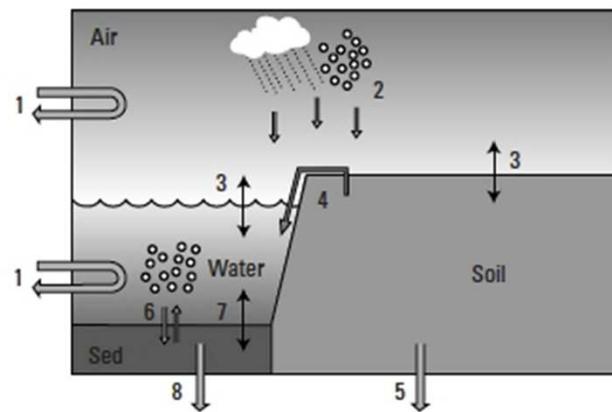


Figure 3.1. Intramedia and intermedia transport processes. 1, 5, 8: advective and dispersive intramedia transport, 2, 3, 4, 6, 7: advective and dispersive intermedia transport.

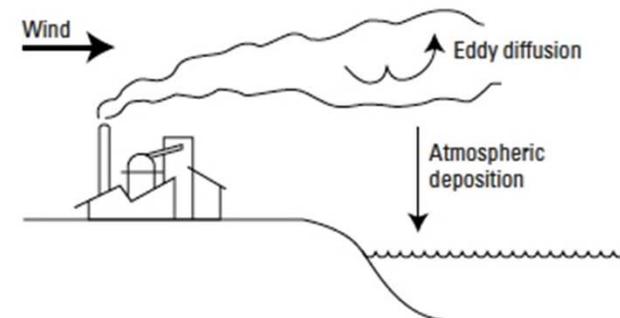


Figure 3.2. After release into air, a chemical is carried downwind and diluted (*intramedia transport*); atmospheric deposition carries the chemical from air to water and soil (*intermedia transport*).

## **Processi di trasporto**

Meccanismi di trasporto

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

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

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

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

Advezione e dispersione avvengono simultaneamente

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

## Processi di trasporto

Meccanismi di trasporto

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

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

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

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

# Equilibrio di partizione tra fasi

At constant temperature and pressure this simplifies to

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

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

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

Modo diverso di considerare il fenomeno è dire che all'equilibrio tutte le fasi hanno la stessa **fugacità**. La fugacità misura la tendenza di una specie chimica a fuggire dalla fase in cui si trova (tendenza alla fuga o pressione di fuga). La fugacità è il cambiamento dell'energia libera di Gibbs (J/mol o Pa m<sup>3</sup>/mol) con la concentrazione (mol/m<sup>3</sup>) ed è espressa in unità di pressione (Pa)

- Donald Mackay "Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach", 2nd Edition (2001)
- Rene P. Schwarzenbach Philip M. Gschwend Dieter M. Imboden "Environmental organic chemistry" 2nd Edition (2003)

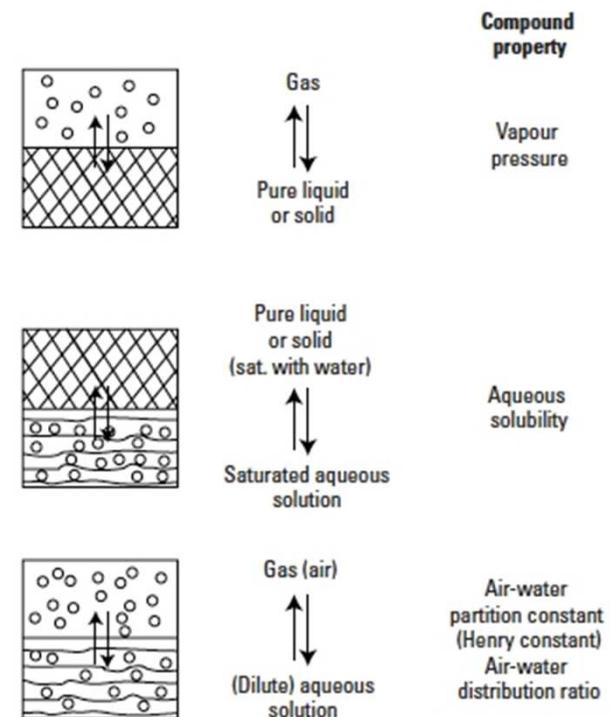


Figure 3.3. Important compound properties showing the equilibrium partitioning between two phases. From Schwarzenbach [2]. With permission.

- <http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/CEMC200102.pdf>
- <http://www.chemistry.uoc.gr/courses/xhm405/04%20Environmental%20Organic%20Chemistry.pdf>

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

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

- Per derivare la concentrazione in una fase da quella nell'altra fase
- $C_1 = \text{concentrazione nella fase 1 (mol / m}^3\text{)}$
- $C_2 = \text{concentrazione nella fase 2 (mol / m}^3\text{)}$
- $K_{12} = \text{coefficiente di partizione}$

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

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

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

I coefficienti di partizione sono noti per molte specie chimiche mentre per altre devono esser stimati

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

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

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

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

2, 3, 4

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

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

Degradation Half-lives (h)

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

Degradation Half-lives (h)

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

Degradation Half-lives (h)

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

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

## La fugacità

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

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

Per ogni comparto ambientale vale la:

$$C = fZ$$

dove:

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

$f$  = fugacità (Pa)

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

La capacità di fugacità può essere indicativamente definita come la capacità, esercitata da un'unità di volume di un certo comparto ambientale, di trattenere (per assorbimento, bioaccumulo, ecc.) una sostanza chimica. La relazione sopra indicata è comprensibile considerando la fugacità analoga alla temperatura, la capacità  $Z$  analoga alla capacità termica di un corpo e la concentrazione analoga alla quantità di calore. Se mettiamo in contatto due corpi a diverse temperature, il calore fluisce da un corpo ad un altro fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio, nel quale le temperature sono uguali ma la quantità di calore in ciascun corpo dipende dalle rispettive capacità termiche.

Analogamente, in un sistema formato da due fasi (1 e 2) all'equilibrio si avrà:

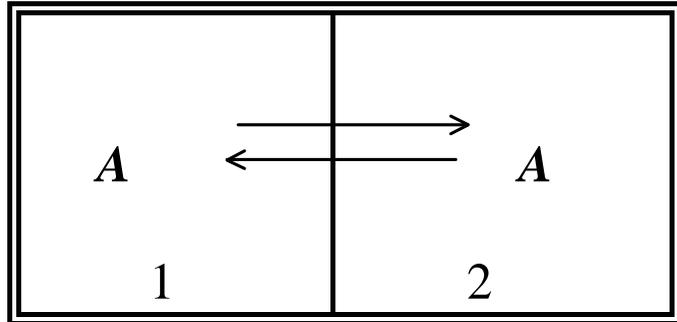
$$f_1 = f_2$$

$$C_1/Z_1 = C_2/Z_2$$

$$C_1/C_2 = Z_1/Z_2 = K_{12}$$

dove  $K_{12}$  è il coefficiente di ripartizione tra le due fasi.

B. Equilibria: partitioning process between two phases



@ equilib  $f_{A,1} = f_{A,2}$

$$C_{A,1}/Z_{A,1} = C_{A,2}/Z_{A,2}$$

$$K_{12} = C_{A,2}/C_{A,1} = Z_{A,2}/Z_{A,1}$$

Z constants are proportionality constants which are often referred to as half-partition coefficients.

Le proprietà fisico-chimiche di una sostanza alla temperatura di interesse (peso molecolare, costante di Henry, solubilità in acqua, tensione di vapore, coefficiente di ripartizione tra ottanolo e acqua, temperatura di fusione), consentono il calcolo delle capacità di fugacità per ciascun comparto ambientale. I dettagli dei calcoli sono riportati in [10].

**CAPACITA' DI FUGACITA' (Z, moli / m<sup>3</sup> Pa):**  
rappresenta la potenzialità dell'unità di volume del comparto ambientale di trattenere il composto chimico, o in altri termini, la massima concentrazione potenzialmente trattenuta dall'unità di volume del comparto alla pressione unitaria.

$$C = Z f$$

- \* **Comparto aria:**  $Z = 1/RT$        $R = 8.31 \text{ Pa m}^3/\text{mol } ^\circ\text{K}$
- \* **Comparto acqua:**  $Z = 1/H$   $H = \text{cost. di Henry (Pa m}^3/\text{mol)}$
- \* **Fasi adsorbenti:**  $Z = (k_p d) / H$ 
  - $k_p = \text{coefficiente di ripartizione tra fase solida e acqua,}$
  - $k_p = C_s/C_w \text{ (cm}^3/\text{g o l/kg)}$        $d = \text{densità}$
- \* **Biota:**  $Z = (k_b d) / H$ 
  - $k_b = \text{fattore di bioconcentrazione (adimensionale)}$
  - $\log k_b = 0.85 \log k_{ow} - 0.7$
  - $k_{ow} = \text{coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua}$

La quantità totale di sostanza ( $Q_T$ ) presente nel sistema è data dalla somma delle quantità ( $Q_i$ ) presenti in ciascun singolo comparto:

$$Q_T = \sum Q_i = \sum C_i V_i = \sum f_i Z_i V_i.$$

Ma, in condizioni di equilibrio, la fugacità è uguale in tutti i comparti, quindi:

$$Q_T = f \sum Z_i V_i$$

$$f = Q_T / (\sum Z_i V_i)$$

In un determinato sistema i volumi dei singoli comparti sono noti e le  $Z_i$  sono calcolabili. Quindi si può calcolare  $f$  in condizioni di equilibrio.

La quantità presente in ciascun comparto è quindi calcolabile secondo l'equazione:

$$Q_i = f V_i Z_i$$

In conclusione, il modello di fugacità nella sua forma più semplice (livello I), consente la determinazione di quantità e concentrazioni di una data sostanza in tutte le fasi di un sistema multicompartimentale chiuso, all'equilibrio ed in stato stazionario, a seguito dell'immissione di una quantità nota della sostanza stessa.