

# **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**

# Trasporto tra comparti

Diffusione e avvezione

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

Le più importanti interfasi e processi di trasporto sono

- Dilavamento (*leaching*) dai suoli e tombamento nei sedimenti
- Deposizioni atmosferiche secche e umide
- Volatilizzazione e assorbimento di gas
- Ruscellamento (*runoff*) nei suoli
- Scambio sedimento-acqua

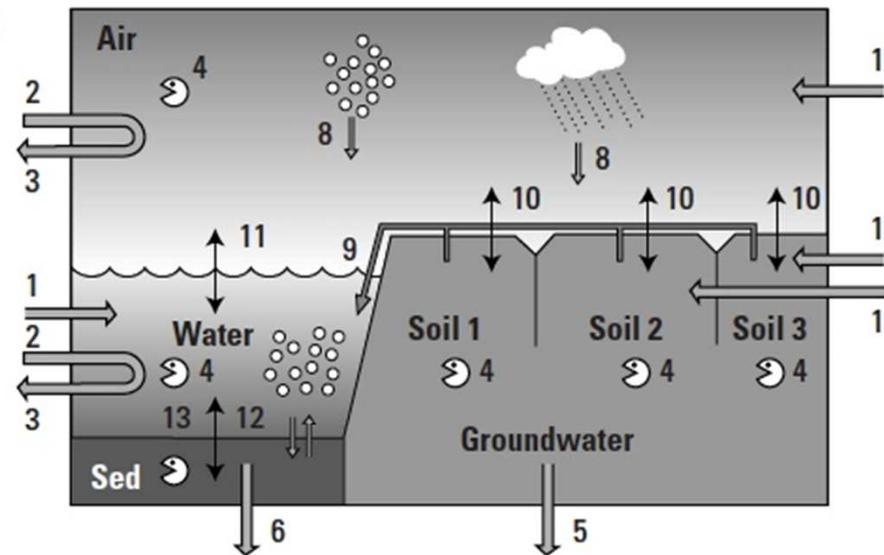


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

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

# 1. Trasporto per lisciviazione (leaching) da suoli e seppellimento in sedimenti

Gestione di suoli e sedimenti mirata a salubrità degli ecosistemi si focalizza su strati superiori di questi comparti

Trasporto di *chemicals* dagli strati superiori verso il basso è visto come **processo di rimozione** advettivo e dispersivo dalla sorgente (come in aria o acqua)

Trasporto di *chemicals* da suolo superficiale a acque sotterranee, avviene per lisciviazione con acque di percolazione

Nei modelli multicomparto la lisciviazione è semplificata assumendo l'equilibrio della specie chimica tra fase solida e acque interstiziali (*pore water*) sempre e ovunque: si tratta come un processo di rimozione di primo ordine:

$$LEACH = \frac{RAIN \cdot FR_{inf}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} \cdot AREA_{soil} \cdot C_{soil}$$

$LEACH$	=	removal of the chemical from the upper soil layer (mol/s)
$RAIN$	=	rate of wet precipitation (m/s)
$FR_{inf}$	=	fraction of rain water that infiltrates into the soil
$AREA_{soil}$	=	soil area (m <sup>2</sup> )
$FR_w$	=	volume fraction of the water phase of soil
$FR_s$	=	volume fraction of the solid phase
$K_p$	=	soil-water partition coefficient (L/kg)
$RHO_s$	=	density of the solid phase of soil (kg/L)
$C_{soil}$	=	concentration in soil (mol/m <sup>3</sup> ).

## (continua...) Lisciviazione (*leaching*) da suoli

La lisciviazione è importante per composti con  $K_p$  piccolo

$$LEACH = \frac{RAIN \cdot FR_{inf}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} \cdot AREA_{soil} \cdot C_{soil}$$

$Leach = dC/dt \rightarrow t_{1/2}$  tempo di emivita

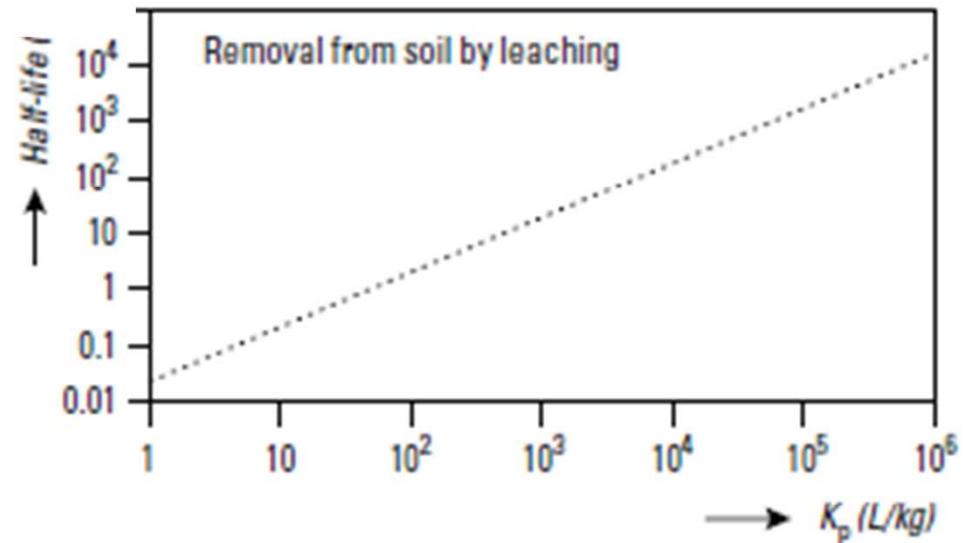


Figure 3.9. Half-lives for the removal of substances by leaching from a top layer of soil at different values of the soil-water partition coefficient  $K_p$ . Mixing depth=5 cm;  $FR_w=FR_s=0.4$ ; RAIN=760 mm/y;  $FR_{inf}=0.4$ .

## (continua) «Seppellimento» dei sedimenti

- Fenomeni di trasporto avvengono anche nei sedimenti, in cui acque superficiali penetrano nel sedimento, portando la specie chimica dallo strato superficiale a strati inferiori e viceversa, con descrizione analoga a quella proposta per i suoli.
- In aree in cui c'è sedimentazione continua, si verifica un altro fenomeno, quello del «seppellimento» dei sedimenti. Il sedimento è continuamente sepolto sotto materiale appena depositato. Possiamo considerare che la contaminazione del sedimento superficiale sia trasportata verso strati più profondi. Il trasporto è descritto da processo di rimozione del primo ordine.

$$BURIAL = NETSED \cdot AREA_{sed} \cdot C_{sed}$$

*BURIAL* = apparent burial mass flow from the sediment compartment (mol/s)

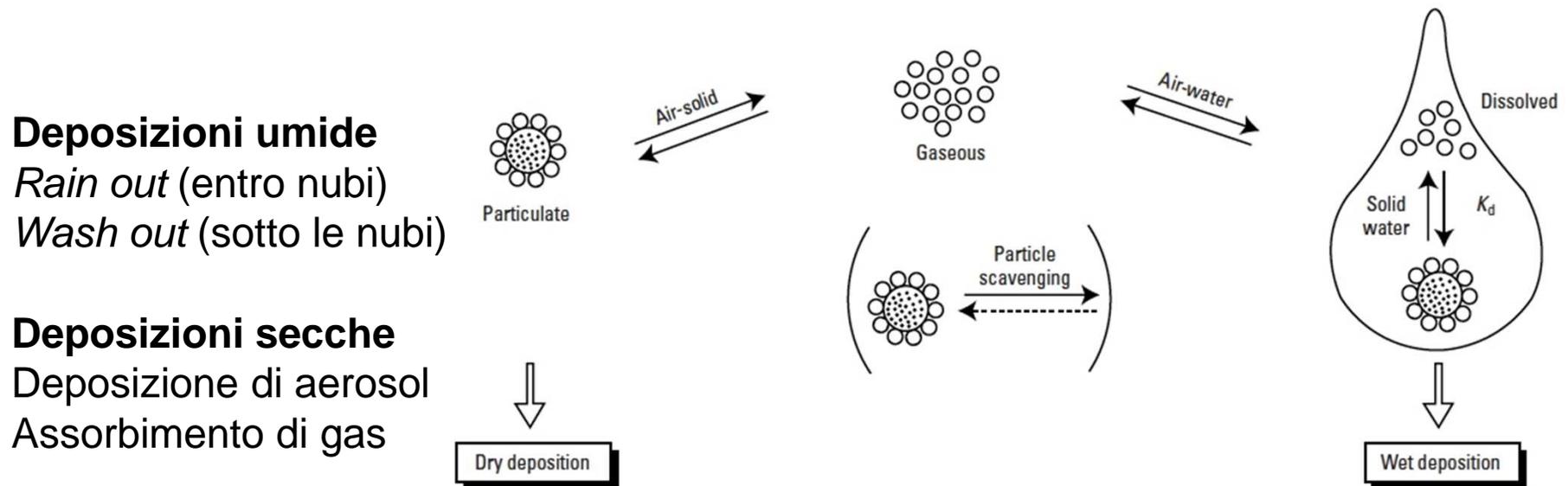
*NETSED* = net sedimentation rate (m/s)

*AREA<sub>sed</sub>* = area of the sediment-water interface (m<sup>2</sup>)

*C<sub>sed</sub>* = bulk concentration in sediment (mol/m<sup>3</sup>).

## 2. Trasporto per deposizioni atmosferiche secche ed umide

- Specie chimiche possono essere trasportate dall'atmosfera a suoli o acque con meccanismi mediati da precipitazioni e di deposizione secca



*Rain out, wash out* e deposizioni di aerosol sono processi advettivi monodirezionali (da atm -> suolo e/o acqua), anche se la fugacità della specie chimica in aria è minore che nell'acqua o nel suolo.

*L'assorbimento di gas è un meccanismo diffusivo per cui bisogna considerare un assorbimento netto della specie chimica, se la fugacità in aria è maggiore di quella di suolo/acqua; se accade l'opposto ( $f_w$  o  $f_s > f_a$ ) si ha volatilizzazione della specie chimica.*

In caso di sversamento del contaminante in acqua possiamo avere simultaneamente volatilizzazione e assorbimento e conta la differenza netta.

## (continua) Deposizioni secche

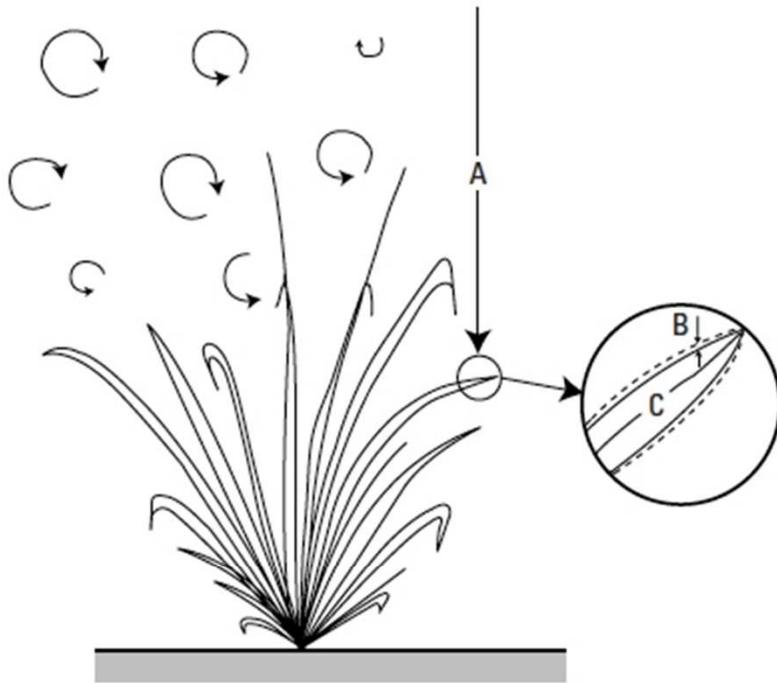


Figure 3.11. Three-step mechanism of dry deposition. A. Transport from the mixed layer to the laminar sublayer in the immediate vicinity of the surface. This transport is controlled by turbulent diffusion in the mixed layer. B. Transport through the laminar sublayer is typically in the order of 0.1-1 mm. For gases this process is controlled by molecular diffusion, for aerosols by Brownian diffusion. C. Absorption to the surface. The chemical nature and biological reactivity of both the receiving surface and depositing material determines how much material is actually removed at the surface. From Fowler [12].

Questo processo di trasporto può essere visto come passaggio di corrente elettrica attraverso una serie di resistenze: passaggio aria-interfase; diffusione attraverso l'interfase; trasporto dall'interfase alla superficie solida.

La velocità di deposizione  $v_d$  dipende dalla turbolenza atmosferica, dalla composizione chimica e dalla struttura fisica sia della superficie riceptrice, che del materiale che si deposita.

Per gas solubili o reattivi chimicamente (es.  $\text{HNO}_3$ ) la resistenza è bassa, specialmente se la superficie è umida. Per sostanze idrofobiche la resistenza di foglie di alberi e piante è bassa, perché la cuticola è un serbatoio accessibile (cere etc.)  $\rightarrow v_d$  alte.

- Nelle deposizioni secche gli inquinanti possono essere rimossi (*scavenging*) in forma gassosa da vegetali o suoli oppure possono esser adsorbiti su particolato, la cui rimozione dipende da parametri fisici delle particelle (la dimensione è il più importante).
- Particelle piccole tendono a comportarsi come gas; quelle di dimensioni maggiori (>2µm) sono rimosse dall'atmosfera efficientemente per deposizione grazie alla gravità. L'impatto inerziale è importante per particelle con diametri di 0,1-10 µm. Questo effetto dipende dalla velocità dell'aria e dall'intensità della turbolenza. Poiché il *tempo di vita in atmosfera dipende dalle dimensioni delle particelle* è importante caratterizzare le dimensioni di esse alle sorgenti.
- Il tasso di deposizione di una specie chimica verso acqua o suolo è descritto da

$$DRYDEP_{\text{aerosol}} = vd_{\text{aerosol}} \cdot AREA_{\text{water or soil}} \cdot C_{\text{air}} \cdot FR_{\text{aerosol}}$$

$DRYDEP_{\text{aerosol}}$  = rate of removal of the chemical from the atmosphere by dry deposition of aerosol particles (mol/s)

$vd_{\text{aerosol}}$  = deposition velocity of aerosol particles (m/s)

$AREA_{\text{water or soil}}$  = area of the air-water or air-soil interface (m<sup>2</sup>)

$C_{\text{air}}$  = bulk concentration in air (mol/m<sup>3</sup>)

$FR_{\text{aerosol}}$  = fraction of the chemical associated with aerosol (Equation 3.9).

## (continua) Deposizioni umide

- Processi di *scavenging*
- **Wash out** o pulizia *below cloud* (gas e particelle assorbiti da precipitazioni di gocce di pioggia)
- **Rain out** o pulizia *in cloud* (gas e particelle sono inglobati nelle goccioline delle nubi e vengono rimossi con le successive precipitazioni)

L'efficacia del processo di rimozione umida varia significativamente; dipende da fattori meteorologici come durata, intensità e tipo di precipitazione (pioggia, neve etc.), dimensioni e numerosità delle goccioline;

Dalla *solubilità* della specie chimica nella pioggia o neve

Va bene per specie con costante di Henry bassa (gas solubili) e per particelle con diametro  $> 1\mu\text{m}$ . Importante per rimozione di aerosol.

Per gas poco solubili con costante di Henry alta la gocciolina assorbirà quantità piccole di contaminante.

*Wash out è importante se  $\text{conc below cloud} > \text{conc in cloud}$*

## (continua) Deposizioni umide 2

Il tasso/velocità di rimozione è descritto da un processo di primo ordine in cui compare il «*coefficiente di scavenging*» *lambda* con componenti per gas e per aerosol

$$WETDEP = \Lambda \cdot AREA \cdot z_{air} \cdot C_{air} = (\Lambda_{gas} + \Lambda_{aerosol}) \cdot AREA \cdot z_{air} \cdot C_{air}$$

<i>WET-DEP</i>	= rate of removal of the chemical from the atmosphere by wet deposition (mol/s)
$\Lambda$	= overall scavenging coefficient (1/s)
$\Lambda_{gas}$	= gas scavenging coefficient (1/s)
$\Lambda_{aerosol}$	= aerosol scavenging coefficient (1/s)
<i>AREA</i>	= total (water and soil) interfacial area (m <sup>2</sup> )
$z_{air}$	= height of the mixed air layer (m)
$C_{air}$	= concentration in air (mol/m <sup>3</sup> ).

In molti casi basta considerare la fase pioggia in equilibrio con la fase gas ed allora

$$\Lambda_{gas} = \frac{RAIN}{z_{air}} \cdot \frac{FR_{gas}}{K_{air-water}} = \frac{RAIN}{z_{air}} \cdot \frac{1 - FR_{aerosol}}{K_{air-water}}$$

$\Lambda_{gas}$	= gas phase scavenging coefficient (1/s)
<i>RAIN</i>	= rain intensity (m/s)
$z_{air}$	= height of the mixed air layer (m)
$FR_{gas}$	= fraction of the chemical in the gas phase
$K_{air-water}$	= dimensionless air-water distribution constant (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
$FR_{aerosol}$	= fraction of the chemical in the aerosol phase.

Per la stima di lambda aerosol, MacKay ha suggerito che ciascuna goccia spazza un volume di circa 200000 volte maggiore il suo volume

$$\Lambda_{\text{aerosol}} = \frac{RAIN}{z_{\text{air}}} \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot FR_{\text{aerosol}}$$

*RAIN* = rain intensity (m/s)

$z_{\text{air}}$  = height of the mixed air layer (m)

$FR_{\text{aerosol}}$  = fraction of the chemical in the aerosol phase.

Sostanze diverse hanno diversa tendenza ad associarsi al particolato e a diverse classi dimensionali dello stesso, quindi le eqz. che descrivono DRYDEP e WETDEP dipendono molto dalla specie chimica.

## Trasporto 3. Volatilizzazione e assorbimento di gas

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

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

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

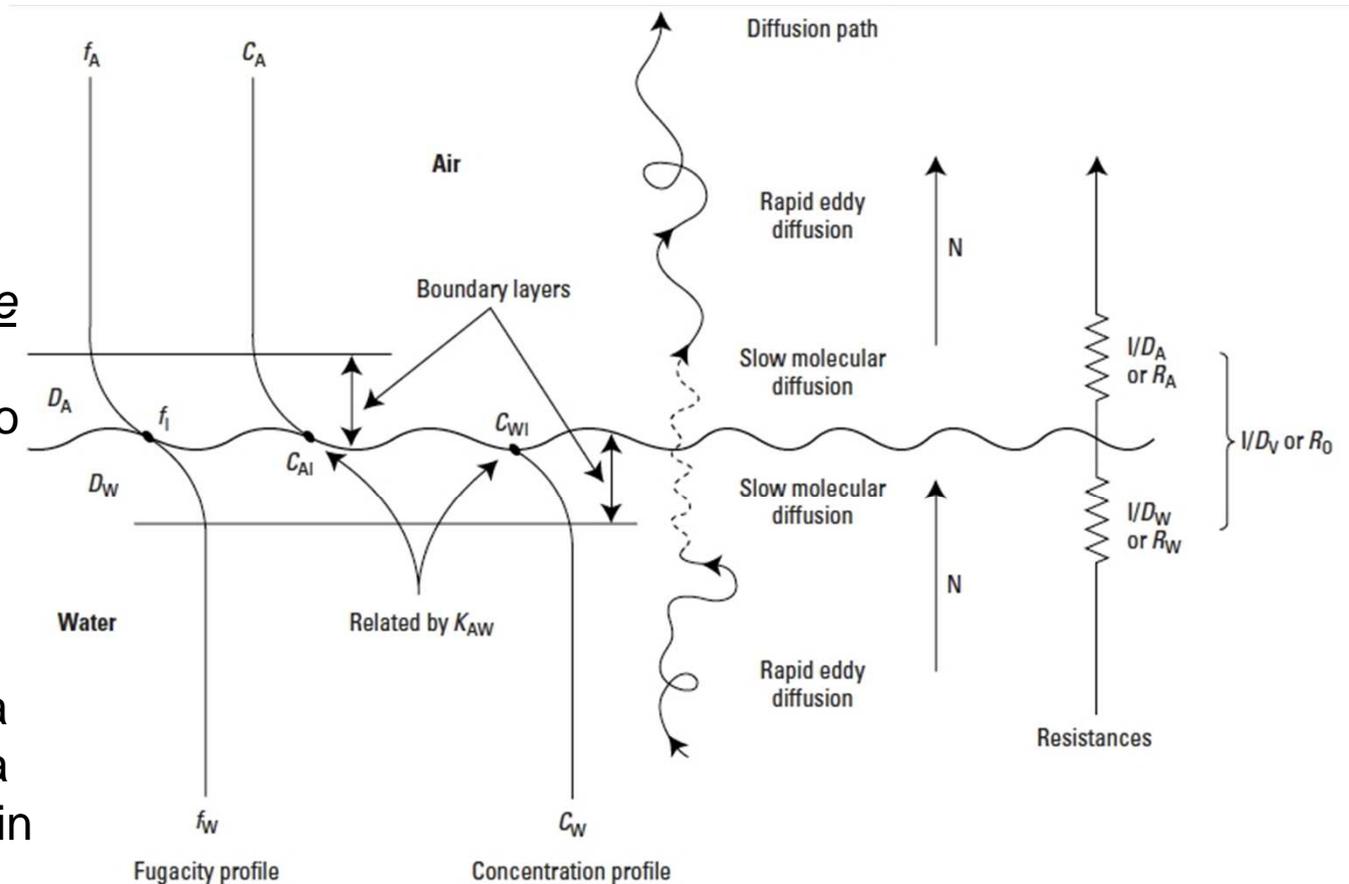


Figure 3.12. Mass transfer of a chemical between two phases, air and water, according to the two resistances concept described by Mackay [1]. With permission.

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

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

$$\begin{aligned} \text{VOLAT or ABSORB} &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{water}} \cdot (C_{\text{water}} - C_{\text{air}} / K_{\text{air-water}}) \\ &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{air}} \cdot (C_{\text{air}} - C_{\text{water}} \cdot K_{\text{air-water}}) \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned}
 \text{VOLAT or ABSORB} &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{water}} \cdot (C_{\text{water}} - C_{\text{air}} / K_{\text{air-water}}) \\
 &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{air}} \cdot (C_{\text{air}} - C_{\text{water}} \cdot K_{\text{air-water}})
 \end{aligned}$$

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

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

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

- $K_{\text{water}}$  = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)  
 $K_{\text{air}}$  = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)  
 $kaw_{\text{air}}$  = partial mass-transfer coefficient for the air side of the air-water interface (m/s)  
 $kaw_{\text{water}}$  = partial mass-transfer coefficient for the water side of the air-water interface (m/s)  
 $K_{\text{air-water}}$  = dimensionless air-water distribution constant ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ).

- $\text{VOLAT}$  = rate of removal from water by volatilization (mol/s)  
 $\text{ABSORB}$  = rate of absorption to water from air (mol/s)  
 $\text{AREA}_{\text{water}}$  = area of the air-water interface ( $\text{m}^2$ )  
 $K_{\text{water}}$  = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)  
 $K_{\text{air}}$  = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)  
 $K_{\text{air-water}}$  = dimensionless air-water distribution constant ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )  
 $C_{\text{water}}$  = concentration in water ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )  
 $C_{\text{air}}$  = concentration in air ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

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

Volatilizzazione: processo di rimozione del primo ordine

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

Costante di velocità di volatilizzazione

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

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

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

VOLAT=  $dC/dt$   $\rightarrow$   $t_{1/2}$  tempo di emivita

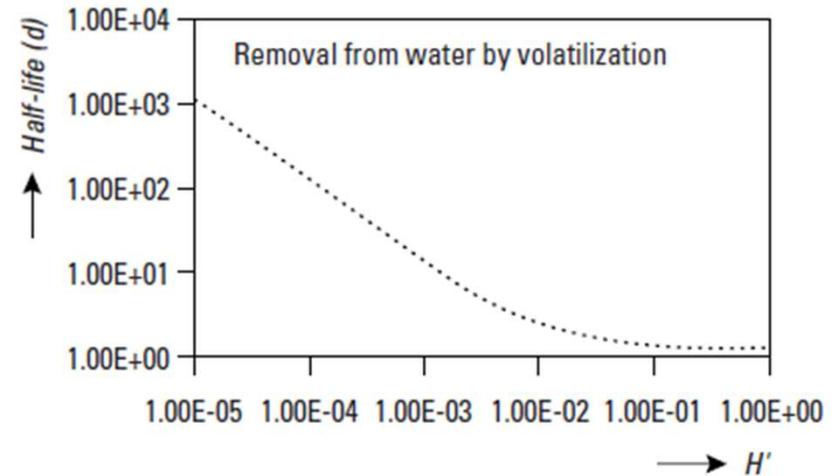


Figure 3.13. Half-lives for the removal of a substance by volatilization from a body of water (depth 2 m), plotted for different values of the dimensionless Henry's law constant.

Approcci simili per la volatilizzazione da suoli o superfici di vegetali

## Trasporto 4. Run-off (deflusso) dal suolo

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

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

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

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

$RUN-OFF$  = mass flow of chemical due to run-off from soil to water (mol/s)

$RAIN$  = rate of wet precipitation (m/s)

$FR_{run}$  = fraction of rainwater that infiltrates into soil  $i$

$FR_w$  = volume fraction of the water phase of soil

$FR_s$  = volume fraction of the solid phase of soil

$K_p$  = soil-water partition coefficient (L/kg)

$RHO_s$  = density of the solid phase of soil (kg/L)

$EROSION_{soil\ i}$  = rate at which soil is washed from soil  $i$  into surface water (m/s)

$AREA_{soil}$  = soil area (m<sup>2</sup>)

$C_{soil}$  = concentration in soil (mol/m<sup>3</sup>).

## Trasporto 4. Scambio sedimento-acqua

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

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

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

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

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

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

*SETTL<sub>vel</sub>* = gross settling velocity of suspended particles (m/s)

*AREA* = area of the sediment-water interface (m<sup>2</sup>)

*SUSP* = concentration of suspended particles in the water column (kg/m<sup>3</sup>)

*C<sub>susp</sub>* = concentration in suspended particles (mol/kg)

*K<sub>p</sub>* = suspended matter-water partition coefficient (m<sup>3</sup>/kg)

*C<sub>water</sub>* = concentration in water (mol/m<sup>3</sup>).

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

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

$$\begin{aligned} RESUSP_{rate} &= \text{resuspension rate (m/s)} \\ C_{sed} &= \text{concentration in sediment matter} \\ &\quad \text{(mol/m}^3\text{)}. \end{aligned}$$

Hg nel golfo di Trieste

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

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

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

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

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

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

- $ADSORB_{sed}$  = removal of the chemical from water by direct adsorption onto the sediment (mol/s)
- $kws_{water}$  = partial mass-transfer coefficient on the water side of the sediment-water interface (m/s)
- $kws_{sed}$  = partial mass-transfer coefficient on the pore water side of the sediment-water interface (m/s)
- $AREA_{sed}$  = total area of the system (air-water and air-soil interfaces in m<sup>2</sup>)
- $C_{water}$  = concentration in water (mol/m<sup>3</sup>).

- $DESORB_{sed}$  = removal of the chemical from sediment by direct desorption to water (mol/s)
- $K_{sed-water}$  = dimensionless sediment-water partition coefficient
- $C_{sed}$  = concentration in sediment (mol/m<sup>3</sup>).

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

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

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

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

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

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

## **BIOACCUMULO**

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

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

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

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

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

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

Le concentrazioni in un organismo possono essere inferiori a quelle delle prede se i meccanismi di biotrasformazione per i contaminanti sono efficienti, generando una “**diluizione trofica**”.

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

I **mammiferi** respirano aria (chemicals nell'aria),  
i **pesci** ventilano l'acqua per il fabbisogno di ossigeno (chemicals nelle acque per sversamenti accidentali o per contaminazioni ubiquitarie)

**Organismi terrestri** esposti a spray di pesticidi o a contaminanti per sversamenti su suoli contaminati.

Organismi possono assorbire inquinanti attraverso **cibo** contaminato

Le **piante** possono ricevere contaminanti attraverso, suolo, acqua o aria.

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

## Processi di bioaccumulo acquatico

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

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

Organismi acquatici: spesso la più significativa via d'esposizione ed escrezione è attraverso l'acqua .

La bioconcentrazione è il risultato netto di processi di assunzione, distribuzione e escrezione attraverso l'esposizione all'acqua.

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

$$BCF = C_o / C_w$$

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

$$BAF = C_o / C_w$$

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

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

# Processi di uptake

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

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

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

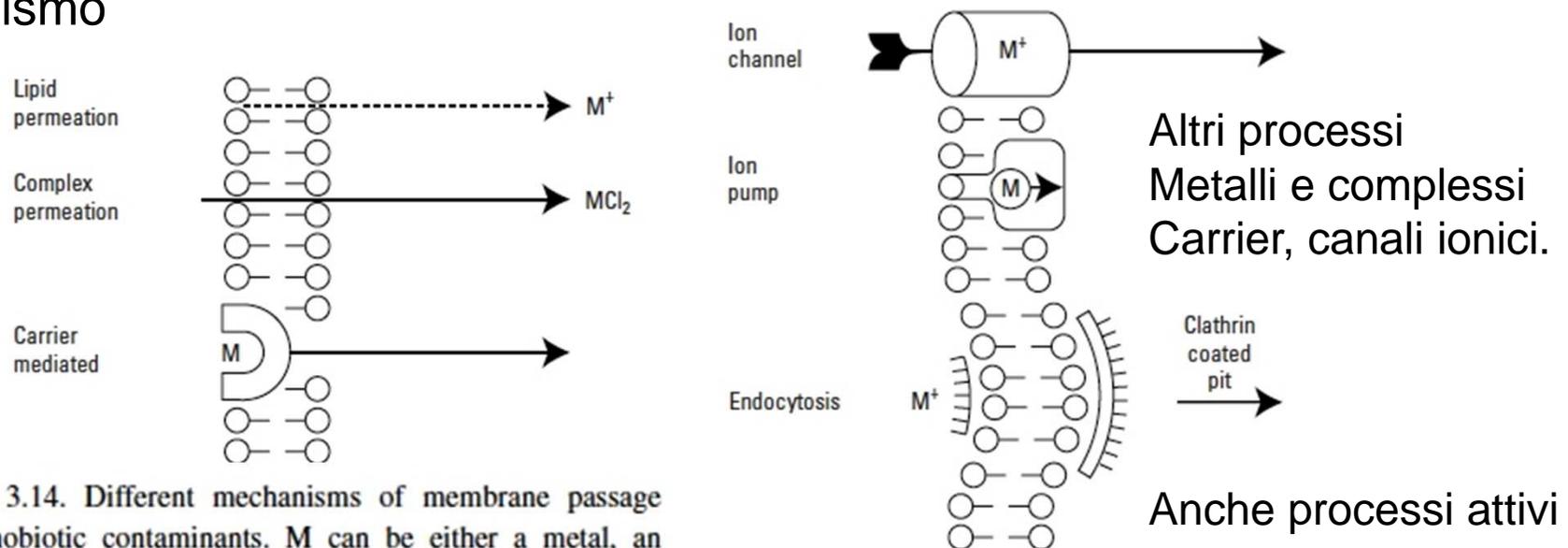


Figure 3.14. Different mechanisms of membrane passage for xenobiotic contaminants. M can be either a metal, an organometal or an organic chemical. From Phillips [20]. With

# Processi di eliminazione

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

## MECCANISMI PASSIVI ED ATTIVI

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

## Crescita

**Trasferimento riproduttivo** (latte etc.)

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

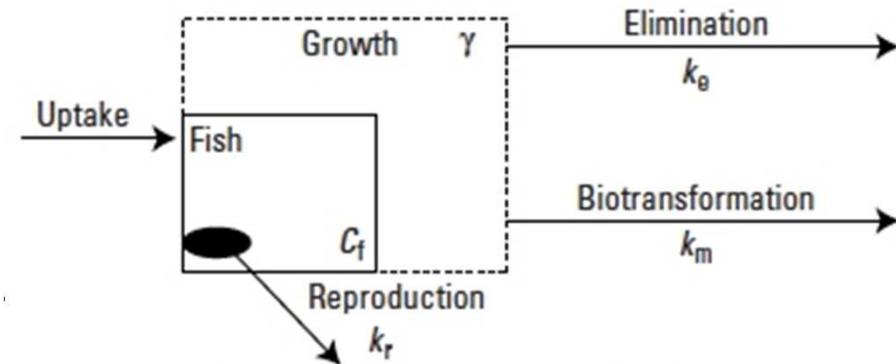


Figure 3.15. Different processes which reduce the concentration of xenobiotic contaminants in an organism ( $C_f$ ): physico-chemical elimination ( $k_e$ ), biotransformation ( $k_m$ ), growth ( $\gamma$ ) and reproduction ( $k_r$ ). From [22]. With permission. Copyright 1992 American Chemical Society.

## Bioconcentrazione

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

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

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

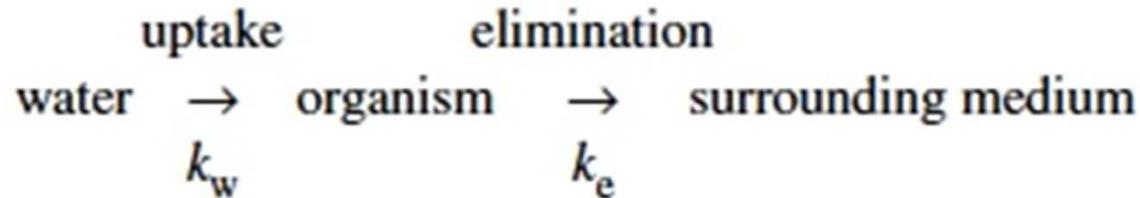
Rel inversa tra BCF o BAF e Concentrazione di esposizione a metalli

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

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

## Modello a un comparto

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



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

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

where

$C_o$  = the concentration of the chemical in the organism (mol/kg)

$C_w$  = the concentration of the chemical in water (mol/L)

$k_w$  = the uptake rate constant from water (L/(kg·d))

$k_e$  = the overall elimination rate constant (1/d).

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

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

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

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

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

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

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

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

Se esposizione continua di organismo  $C_w = \text{cost}$

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

Se  $C_w$  varia nel tempo, soluzioni numeriche

All'inizio eliminazione considerata trascurabile, e  $k_w$  derivabile con

$$C_o = k_w C_w t$$

Per  $t \rightarrow$  infinito,  $e^{-k_e t} \rightarrow 0$ , stato stazionario:

$$BCF = C_o / C_w = k_w / k_e$$

Bioconcentrazione  $C_o/C_w$  allo stato stazionario

Esposizioni di breve periodo, se  $C_w \rightarrow 0$ , chemical eliminato da organismo con  $C_w = 0$ , integrazione di (3.30)

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

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

Emivita biologica  $t_{1/2}$  derivabile da costante di velocità di eliminazione

Quando  $C_o(t_{1/2}) = 1/2 C_o(t=0)$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_e$$

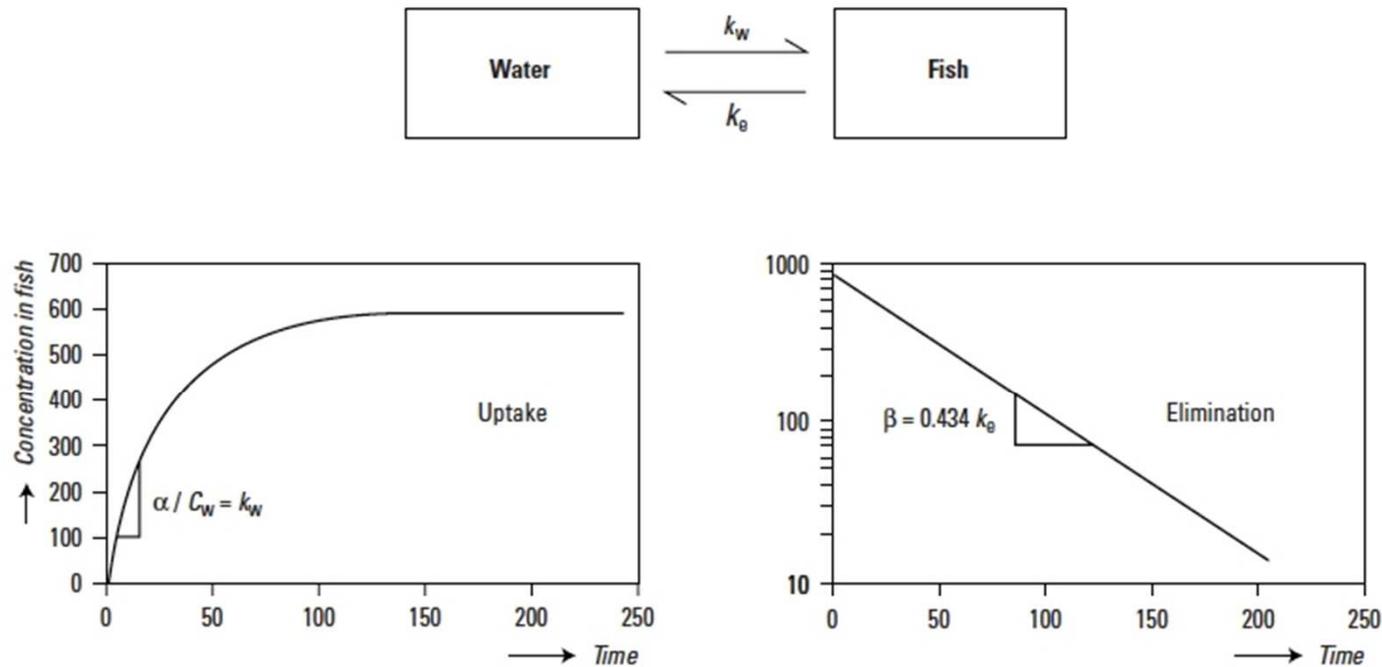


Figure 3.16. Hypothetical curves for a first-order one-compartment bioaccumulation model, in which  $k_w$  is the uptake rate constant and  $k_e$  is the elimination rate constant.  $\alpha$  is the slope from which  $k_w$  is determined,  $\beta$  is the slope from which  $k_e$  is determined. From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

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

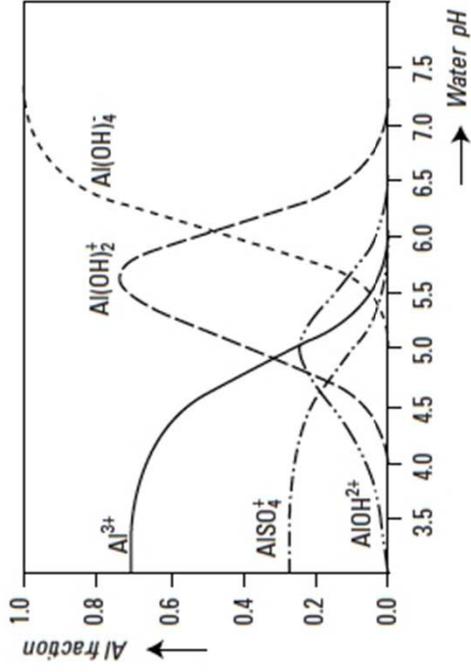


Figure 3.18. The chemical speciation of aluminium (Al) is influenced by salinity, pH and ligand. The pH-dependent activities of the different Al forms in the surrounding water have been plotted. From [32]. With permission.

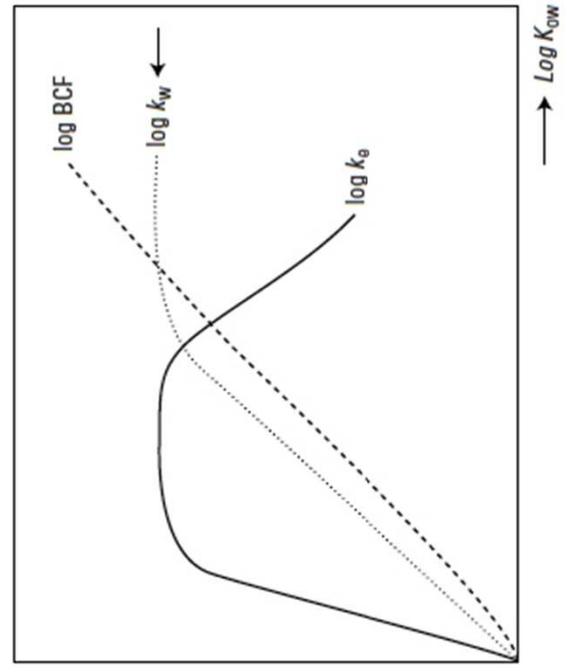


Figure 3.17. The relationship of  $k_w$ ,  $k_c$  and BCF with hydrophobicity ( $K_{ow}$ ) for organic chemicals. From [27]. Copyright ©1986. Reprinted by permission of Alliance Communications Group, Allen Press, Inc.

L'uptake per organismi acquatici avviene prevalentemente attraverso le superfici respiratorie.

Poiché organismi di dimensioni maggiori hanno superfici respiratorie relativamente più piccole rispetto a organismi più piccoli, si è dimostrato che la costante di velocità di uptake per diverse classi di peso dipende dalle dimensioni del pesce.

Ciò si interpreta considerando che organismi più grandi in genere richiedono meno ossigeno per unità di volume per i processi metabolici. Lo scambio di specie chimiche è in relazione con la superficie di scambio secondo la legge di Fick, quindi gli organismi piccoli assorbono ed eliminano più rapidamente che organismi acquatici di dimensioni maggiori.

Es

$k_w$  per guppy *Poecilia reticulata* (0,1 g) ca 1000 L/(kg d)

$k_w$  per trota iridea *Oncorhynchus mykiss* (750 g) ca 50 L/(kg d)

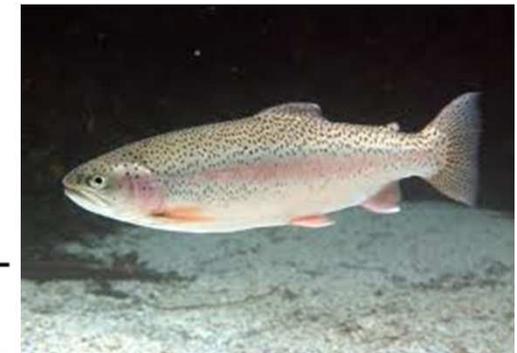


Table 7.8. The relationship between surface area and volume of species.  
For the sake of simplicity, the shape of species is taken to be cubic.

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

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

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

## 2.1 Allometria

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

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

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

Per metalli non c'è relazione chiara tra parametri chimico fisici e costanti di velocità di uptake e eliminazione o BCF.

L'accumulo di metalli non avviene necessariamente per diffusione passiva, ma si può usare un modello cinetico del primo ordine per descrivere le cinetiche di uptake e eliminazione. Può esser difficile arrivare allo stato stazionario, es per l'alta capacità di immagazzinamento di metallotioneine, accumulo crescente.

La speciazione chimica dei metalli condiziona la bioconcentrazione e dipende da fattori ambientali come pH, salinità, ossigeno disciolto, carbonio organico disciolto, e dalla presenza di leganti come ioni  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ; da queste proprietà si può predire la concentrazione di ione libero, da cui dipende il bioaccumulo. Sostanze umiche e fulviche naturali riducono in genere l'uptake. Se il legante è idrofobico, si può avere uptake maggiore di quanto previsto considerando lo ione libero.