

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

Processi di degradazione abiotica

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

Idrolisi

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

Aldicarb, Carbaryl

Parathion, Malathion

http://www.alanwood.net/pesticides/summ_groups.html

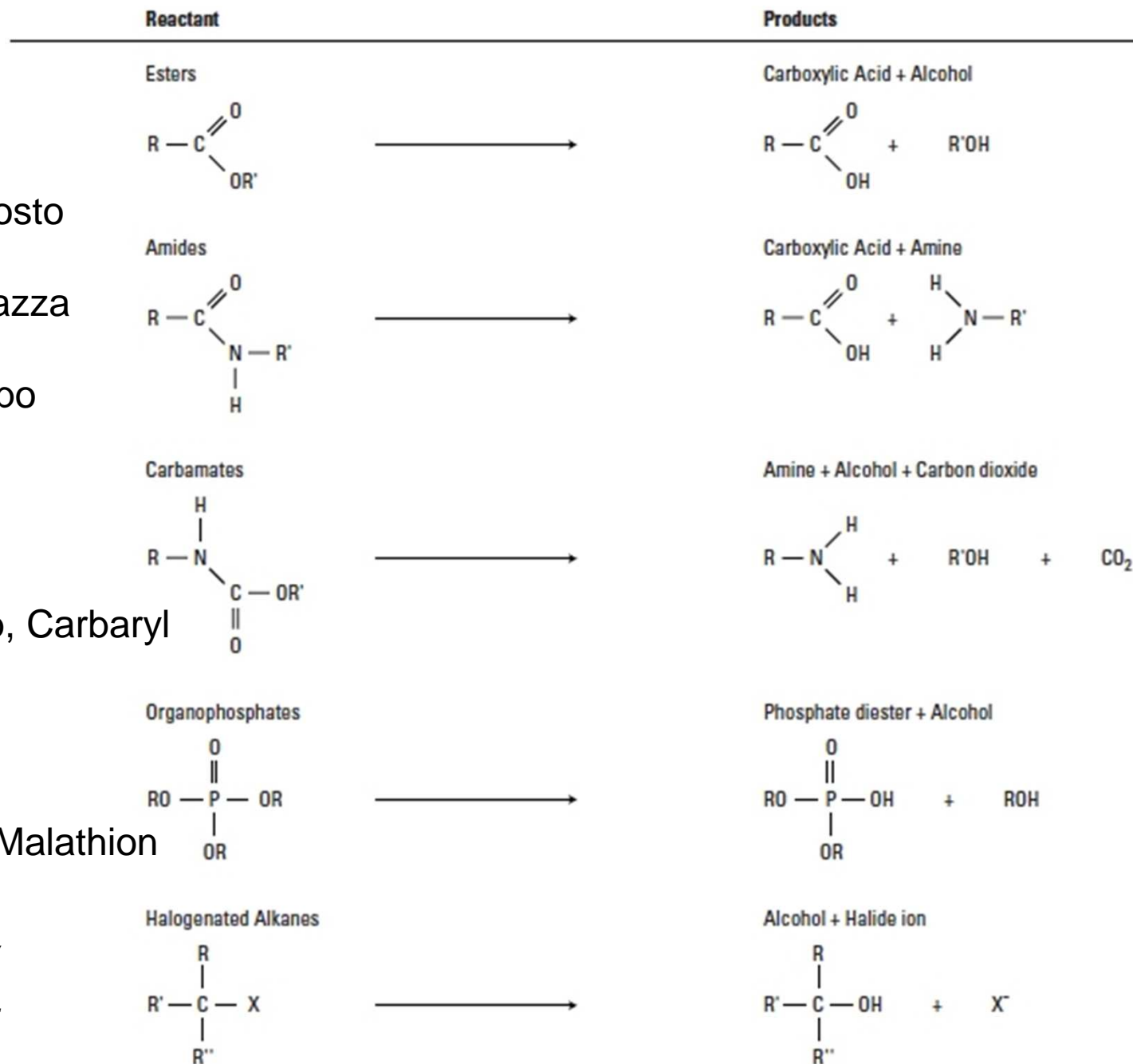


Figure 3.28. Some examples of hydrolytically unstable chemicals and the products formed by hydrolysis. (R, R', R'' represents an aromatic ring or aliphatic chain and X is a halogen atom).

Idrolisi

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

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

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

where

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

C = the chemical concentration

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

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

where

C_t = the concentration at time t

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

k_{obs} = the observed pseudo first-order rate constant (1/s).

Idrolisi

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

where

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

Dipende da pH

k_h contiene contributi di processi catalizzati da acidi e basi

k_a = second-order reaction rate constant for the acidcatalyzed process (L/(mol·s))

k_b = second-order reaction rate constant for the base-catalyzed process (L/(mol·s))

k_n = second-order reaction rate constant for the neutral hydrolysis process (1/s).

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

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/graphics/carey04oc/ref/ch20reactionsesters.html#hydrolysis>

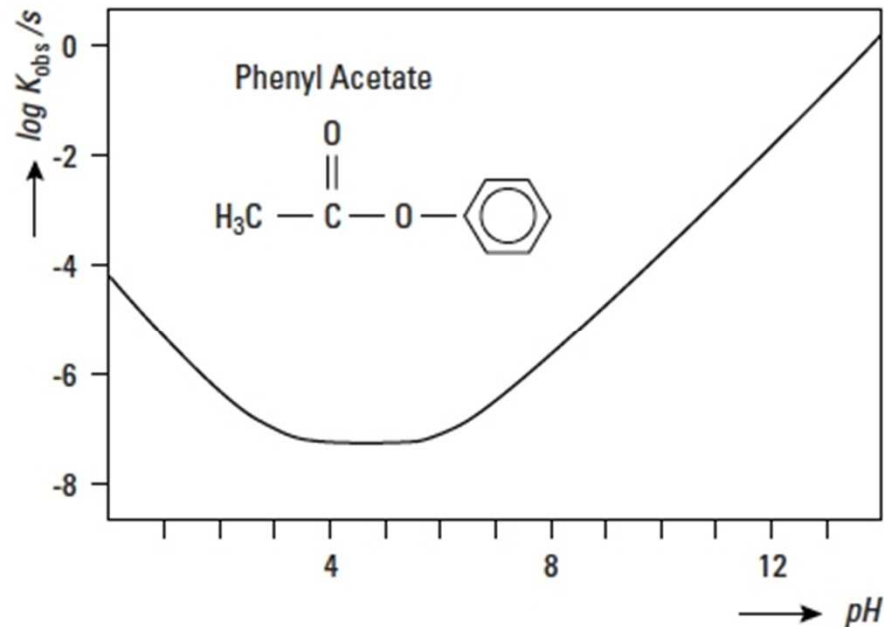


Figure 3.29. Hydrolysis pH rate profile of phenyl acetate at 25° C. Profile developed by Burns and Baughman [119] from rate constant data summarized by Mabey and Mill [120]. With

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

Ossidazioni

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

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

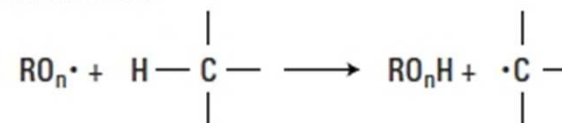
- Alkoxy radicals ($RO\cdot$)
- Peroxy radicals ($RO_2\cdot$)
- Hydroxyl radicals ($HO\cdot$)
- Singlet oxygen (1O_2)
- Ozone (O_3)

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

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



(1) H-atom transfer



R = alkyl or H; n = 1 or 2



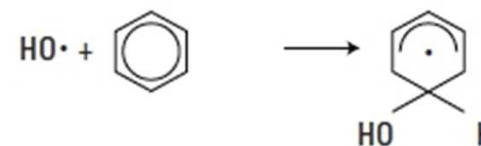
(2) Addition to double bonds



R = alkyl or H



(3) $HO\cdot$ addition to aromatics



(4) $RO_2\cdot$ transfer of O-atoms to certain nucleophilic species



Ossidazioni

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

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

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

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

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

Es. ossidazione atmosferica

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

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

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

Riduzioni

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

Semireazioni che portano alla riduzione di un alcano sostituito

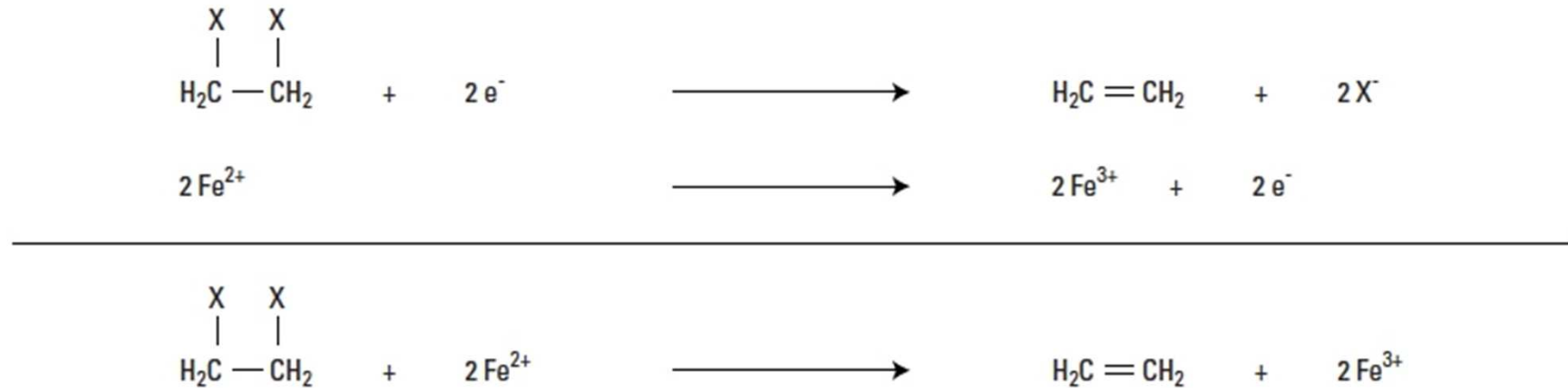


Figure 3.31. Example of a reductive transformation: electron transfer from Fe^{2+} to 1,2-dihalogen substituted ethane (X denotes a halogen atom).

Nitroaromatici, azocomposti, alifatici e aromatici alogenati (anche PCB e PCDX) possono venir ridotti in condizioni ambientali opportune (anossiche o anaerobie, sedimenti, fanghi, suoli saturi ma anche nel tratto gastrointestinale di organismi) 8

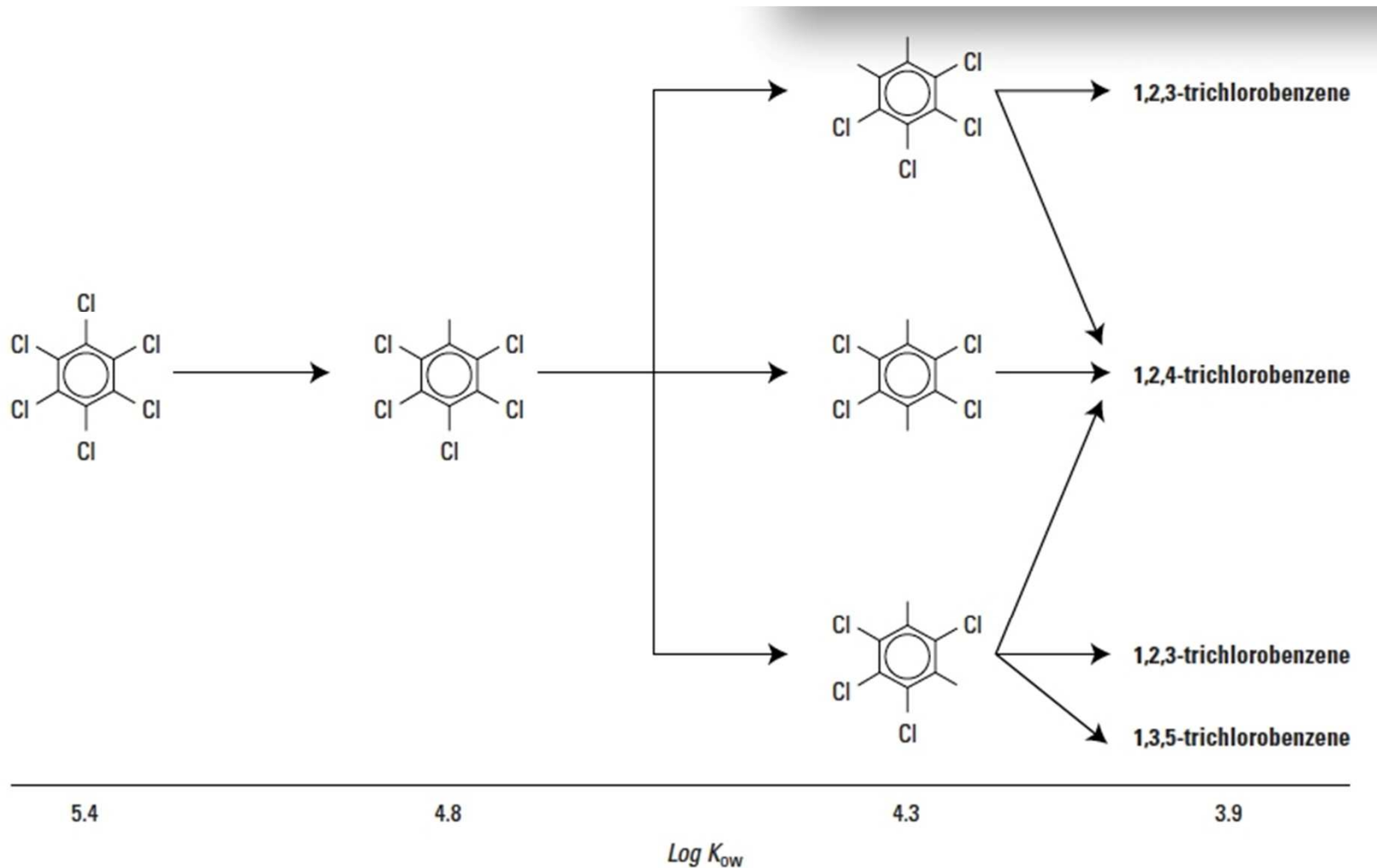


Figure 3.32. Products formed by reductive dehalogenation of hexachlorobenzene and the corresponding values of $\log K_{ow}$.

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

Degradazioni fotochimiche

Interazione di molecole con luce solare può iniziare diversi processi fotolitici

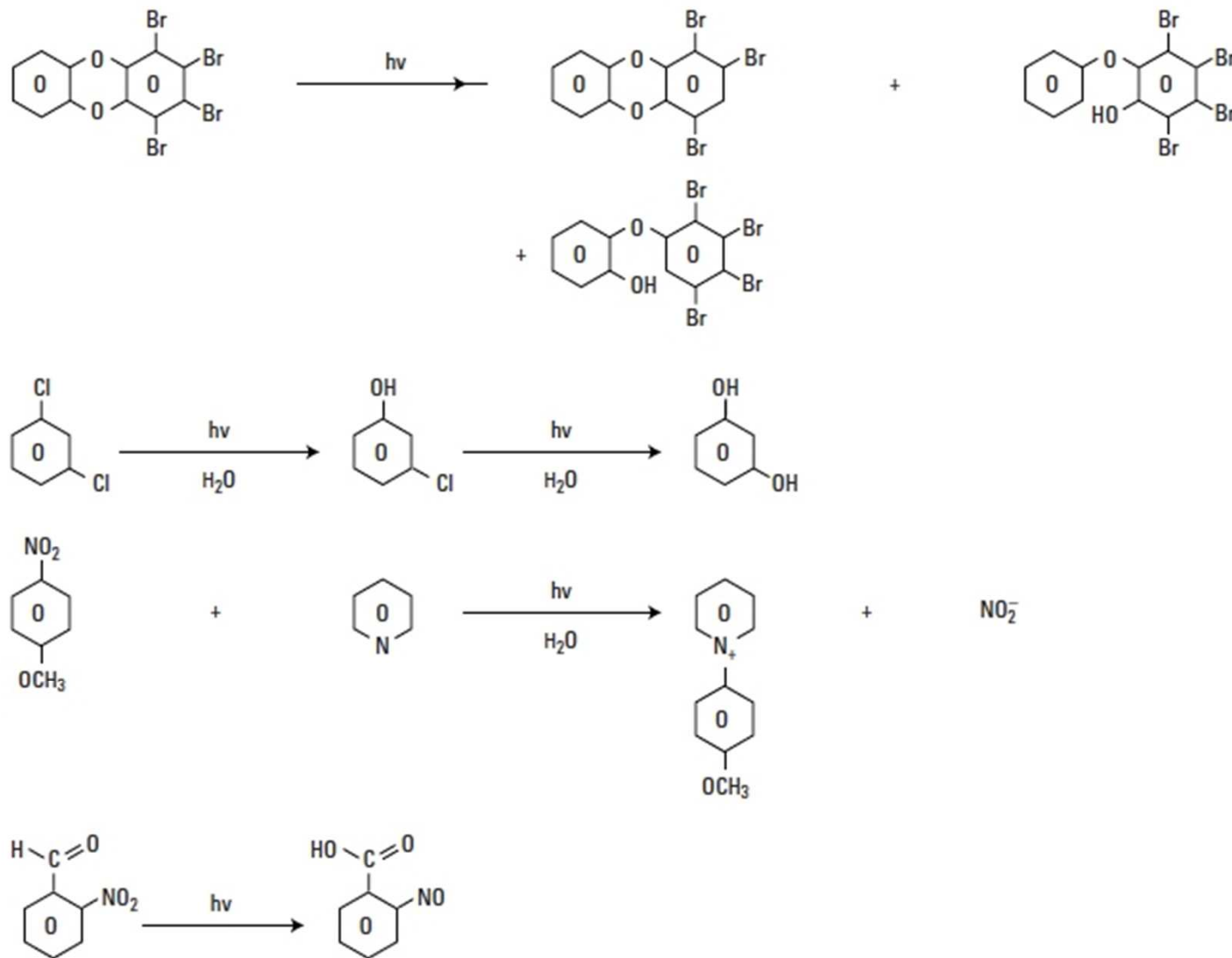


Figure 3.33. Some typical examples of photochemical transformation processes.

Degradazioni fotochimiche

Interazione di molecole con luce solare può iniziare diversi processi fotolitici

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

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

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

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

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

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

Degradazioni fotochimiche

Tipi di conversione fotochimica

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

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

La fotolisi diretta può essere descritta da

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

where

- k_p = the second-order photochemical reaction rate constant
- C = the concentration of the parent compound
- I = the light intensity.

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

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

BIODEGRADAZIONE

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

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

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

Impatto estetico (plastiche, schiume)

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

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

BIODEGRADAZIONE

- Trasformazione da prodotto genitore a altro composto organico è nota come biodegradazione “primaria”
- Biodegradazione in ambienti aerobici -> prodotti finali CO_2 e H_2O (mineralizzazione)

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

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

L'organizzazione dei microorganismi eterotrofi è caratterizzata da versatilità catabolica (adattamento o acclimatamento)

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

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

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

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

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

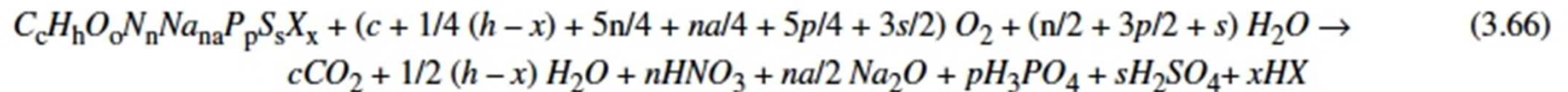
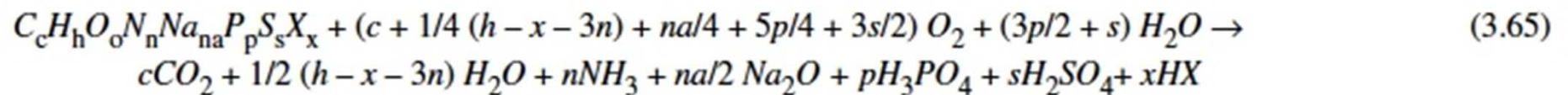
Environment (electron acceptor)	-DG (kJ)	Relative to oxygen %	Reaction equation
Oxygen	472.5	100	$O_2 + CH_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$
Nitrate	462.8	97.9	$4/5 NO_3^- + 4/5 H^+ + CH_2O \rightarrow 2/5 N_2 + CO_2 + 7/5 H_2O$
Nitrate/nitrite	332.8	70.4	$2 NO_3^- + CH_2O \rightarrow 2 NO_2^- + CO_2 + H_2O$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

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

Biodegradazione aerobica e pathways metabolici

Chemicals come nutrienti per batteri con varietà di meccanismi biochimici.

Per reazioni senza e con nitrificazione si ha:



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

produzione di diossido di carbonio teorica *ThCO₂*

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

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

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

University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database - Windows Internet Explorer

http://umbbd.msi.umn.edu/

UNIVERSITY OF MINNESOTA
BIOCATALYSIS / BIODEGRADATION DATABASE

Home | Pathway Prediction System | PredictBT Workshops | Biochemical Periodic Tables

Search

Microbial biocatalytic reactions and biodegradation pathways.

[EBI mirror](#) | [KEGG mirror](#)

- [What's New?](#) Last updated October 14, 2009.
- [Search](#) the UM-BBD for compound, enzyme, microorganism, pathway, or BT rule name; chemical formula; chemical structure; CAS Registry Number; or EC code.
- Pathways and Metapathways in the UM-BBD

Carbaryl

Go to the Pathway

- Lists of [189 pathways](#); [1297 reactions](#); [1202 compounds](#); [84 entries](#); [260 biotransformation rules](#); [50 organic functional groups](#); [1,2-dioxygenase](#); [109 reactions of toluene dioxygenase](#); [Graphics](#) (Metapathway and Pathway Maps and Reaction Maps)
- *cite using:*
 Ellis LBM, Roe D, Wackett LP (2006) "The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database: The First Decade," *Nucleic Acids Research* **34**: D3-D7
- For more information [join our email list](#). Comments related to this page can be sent to [contact us](#).

UM-BBD

KEGG PATHWAY Database - Windows Internet Explorer

http://www.genome.jp/kegg/pathway.html

KEGG PATHWAY Database

KEGG PATHWAY Database

Wiring diagrams of molecular interactions, reactions, and relations

KEGG2 | PATHWAY | BRITE | KO | GENES | LIGAND | DISEASE | DRUG | DBGET

Select prefix: Enter keywords:

Pathway Maps

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

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

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

- 6. Drug Development**

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

Pathway Entries and Pathway Modules

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

Search: for

Pathway Mapping

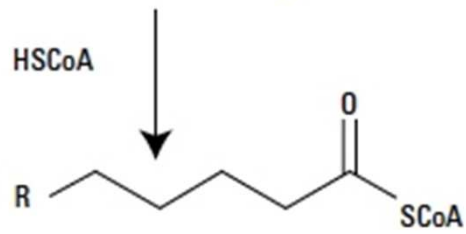
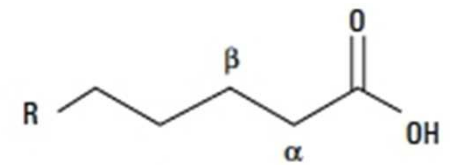
Pathways di degradazione
 microbica

Biodegradazione aerobica

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

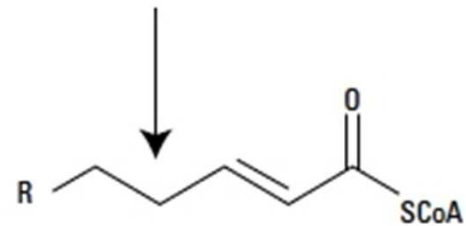
Ossidazione omega

http://en.wikipedia.org/wiki/Omega_oxidation



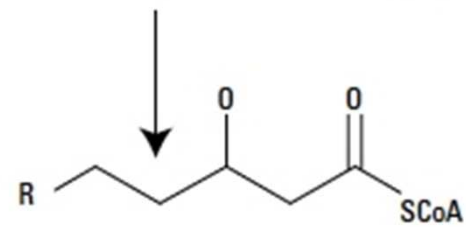
Tio-estere

(+ H₂O)

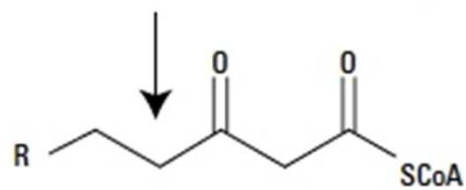


Prodotto insaturo

(+ 2H)

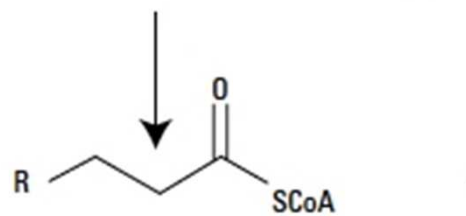


Beta idrossi-derivato



Beta cheto-derivato

(+ 2H)



Ossidazione beta

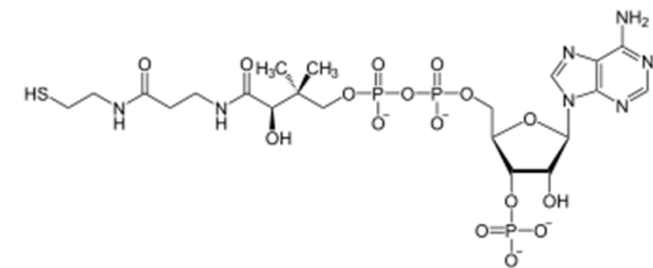


Figure 3.34. β -oxidation of aliphatic hydrocarbons by bacteria.
(H)SCoA = Coenzyme A.

Ossidazione aromatica

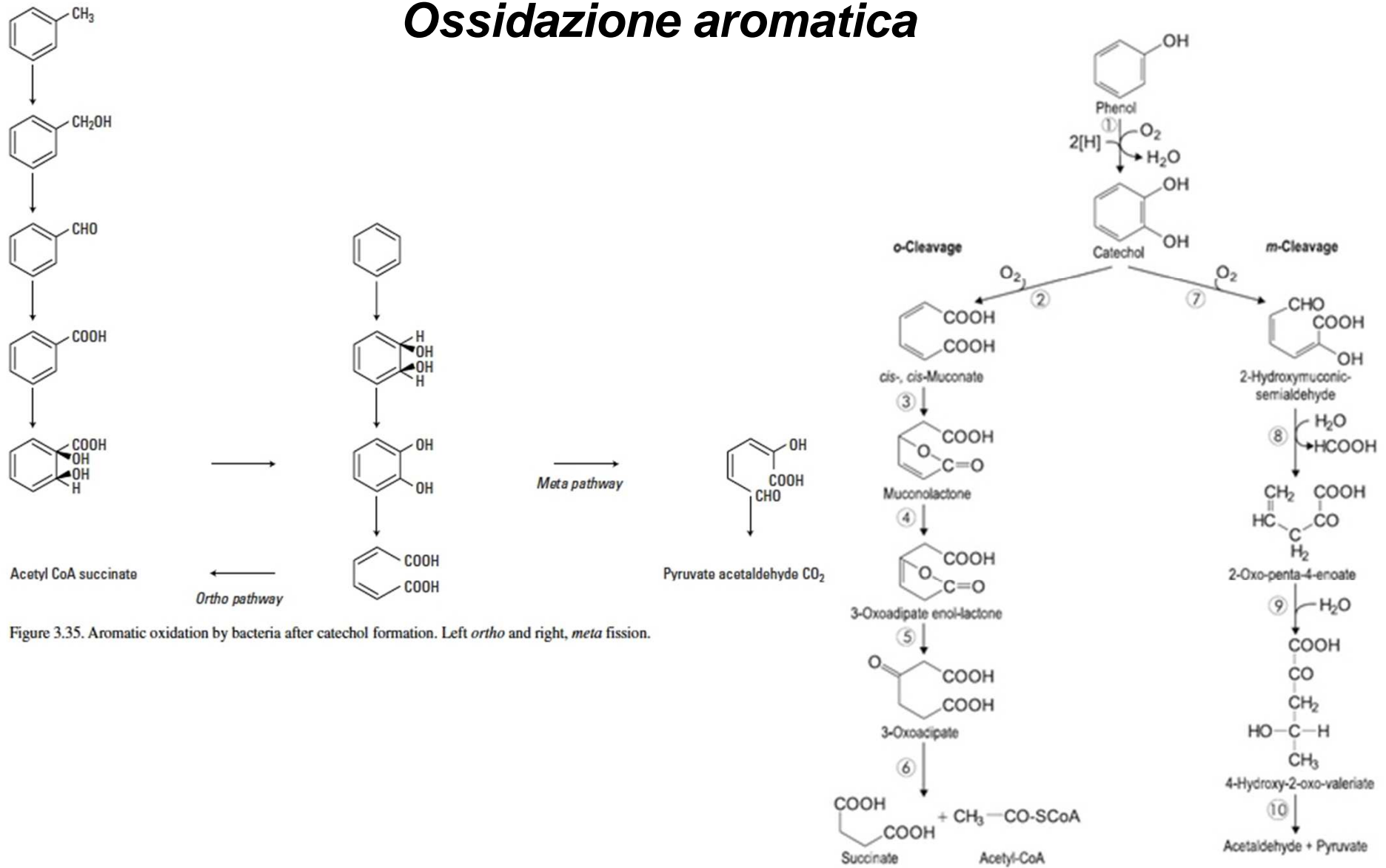


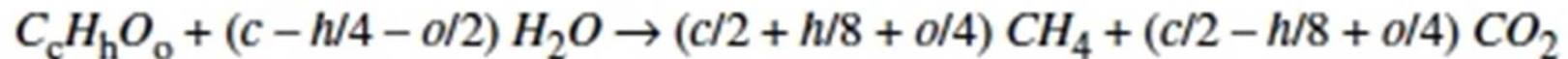
Figure 3.35. Aromatic oxidation by bacteria after catechol formation. Left *ortho* and right, *meta* fission.

Degradazioni anaerobiche

Assenza di O₂ quale accettore terminale di elettroni

Ambienti con riduzione di Nitrati, di Ferro (FeIII), di Manganese (Mn IV), di Solfati e perfino CO₂

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



Rilevanti per deaerogenazione riduttiva nei sedimenti

MTBE biodegrada più favorevolmente in condizioni anaerobiche che aerobiche

Deaerogenazione riduttiva

Esistono protocolli OECD per valutare la biodegradabilità in ambiente metanogeno

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

OECD test guideline	Summary parameter	Population density (CFU/ml)
<i>Ready biodegradability</i>		
301E: Modified OECD screening test	DOC	(0.5 - 2.5)x10 ²
301B: CO ₂ evolution	CO ₂	(2 - 10)x10 ⁵
301F: Manometric respirometry test	O ₂	(2 - 10)x10 ⁵
301A: DOC Die-away test	DOC	(2 - 10)x10 ⁵
301D: Closed bottle test	O ₂	(0.5 - 2.5)x10 ³
301C: Modified MITI(I) test	O ₂	(2 - 10)x10 ⁵
306: Biodegradability in Seawater	DOC	
<i>Inherent biodegradability</i>		
302B: Zahn-Wellens test	DOC	(0.7 - 3)x10 ⁷
302A: Modified SCAS test	DOC	(2 - 10) x10 ⁷
302C: Modified MITI(II) test	O ₂	(0.7 - 3)x10 ⁶
<i>Simulation tests</i>		
303A: Activated Sludge Units	DOC	
303B: Biofilms	DOC	
304A: Inherent Biodegradability in Soil	¹⁴ CO ₂	
307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil	¹⁴ CO ₂ / CO ₂	
308: Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems	¹⁴ CO ₂ / CO ₂	
309: Aerobic Mineralization in Surface Water	¹⁴ CO ₂ / CO ₂	

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

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

Una molecola persistente:

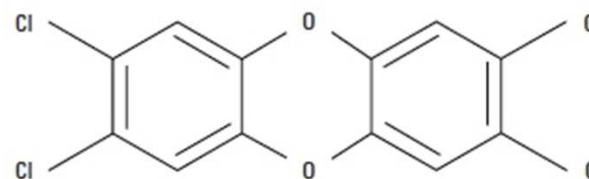


Figure 3.36. Molecular structure of 2,3,7,8-tetrachloro-*p*-dioxin (TCDD).

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

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