

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

BIOTRASFORMAZIONI

Le specie chimiche nell'ambiente entrano in contatto con e sono assorbite da organismi

Se le concentrazioni negli organismi raggiungono valori critici ci possono essere alterazioni della normale fisiologia.

Le specie chimiche possono essere eliminate per escrezione nella forma originale o modificandone la struttura

- Microorganismi -> *biodegradazione*
- Altri organismi -> ***biotrasformazioni***

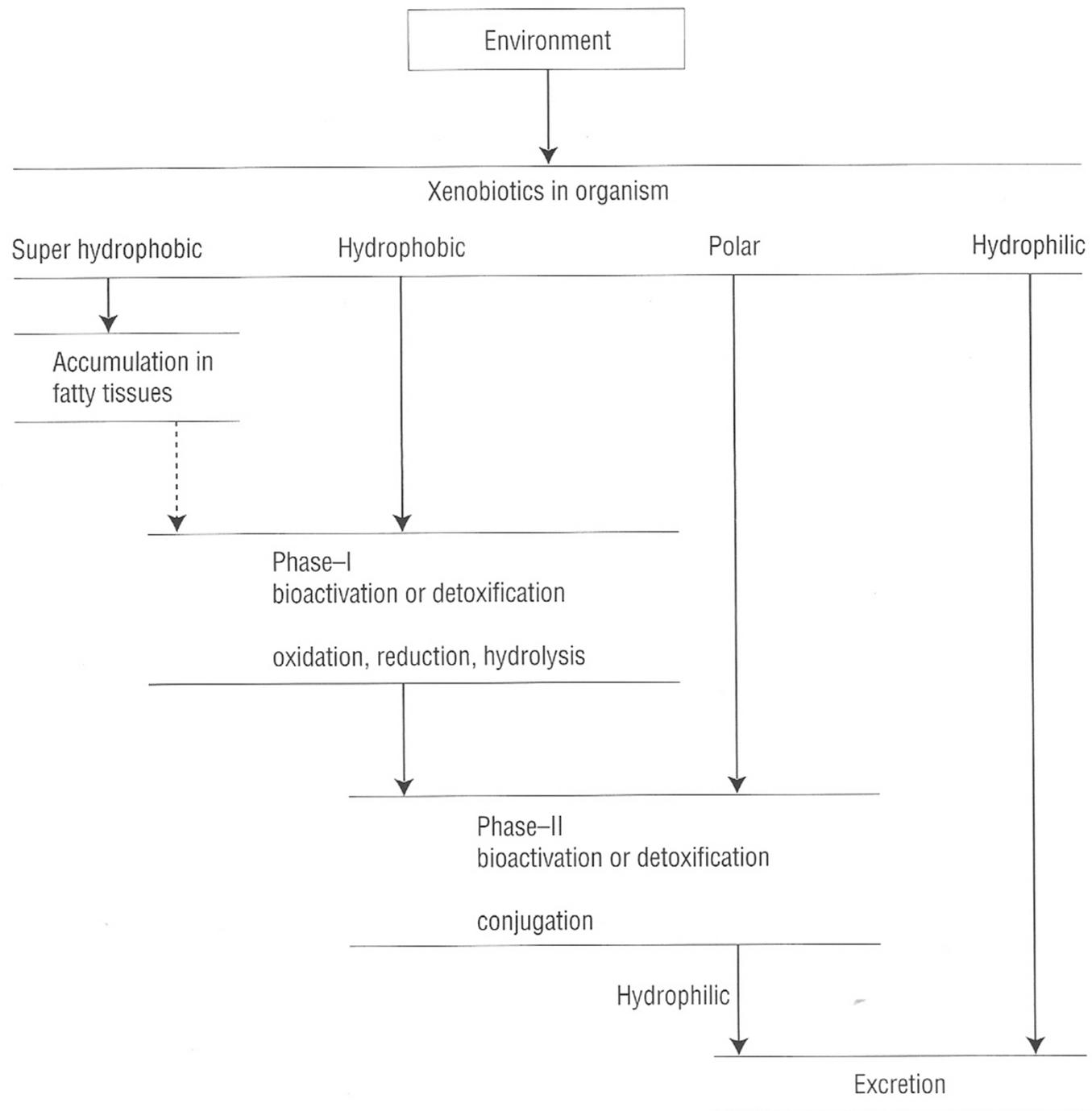
Enzimi (catalizzatori biologici)

Per lipidi / proteine /carboidrati -> metabolismo

Per xenobiotici -> biotrasformazione

Bioattivazione o Detossificazione

Prodotti meno idrofobici dei composti genitori



3.38. General pathways of biotransformation of xenobiotics in living organisms.

Reazioni di Fase I : *non sintetiche* (idrolisi, ossidazioni e riduzioni)

Reazioni di Fase II : *sintetiche* (coniugazioni)

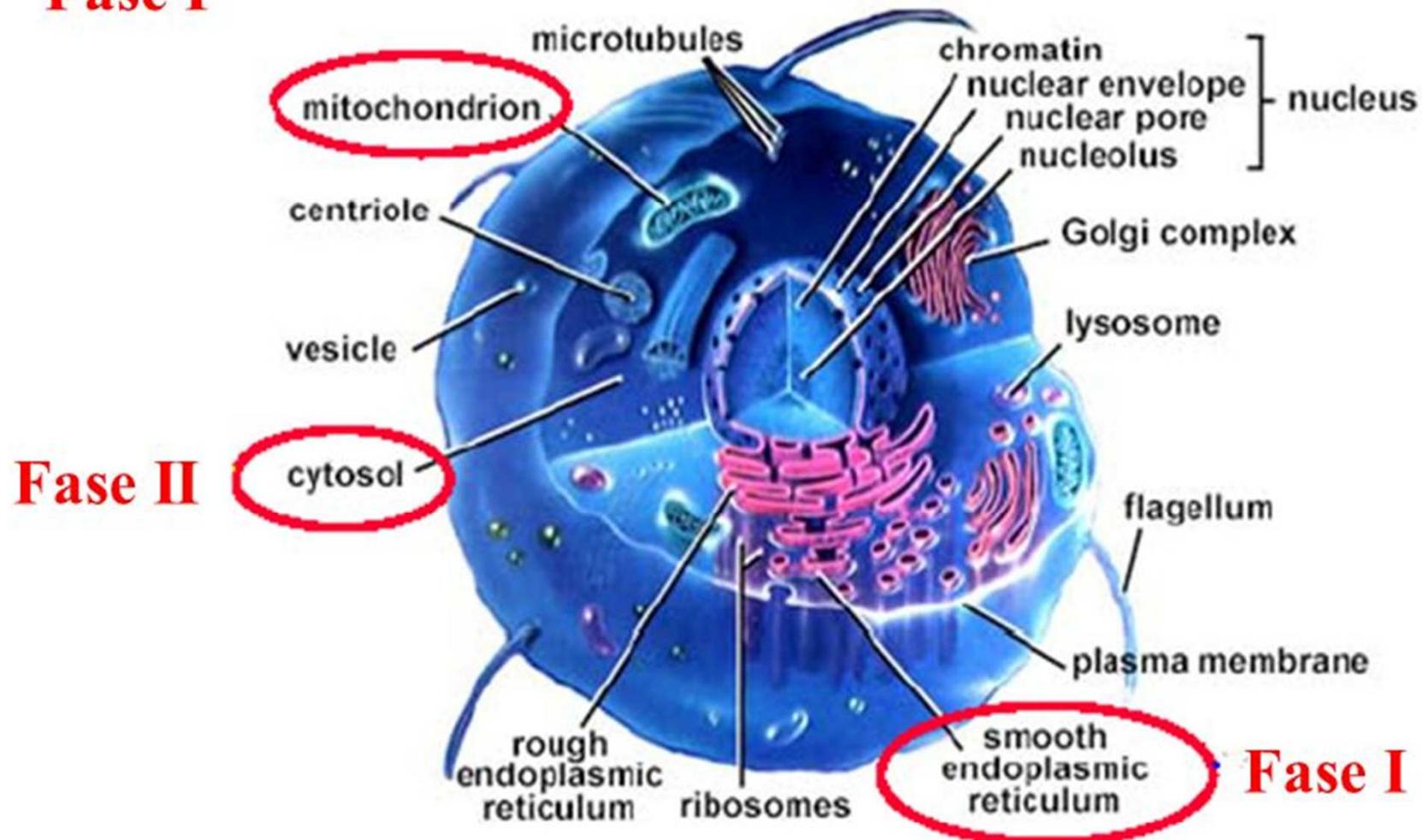
Reazioni di Fase I Introducono nelle specie chimiche gruppi –OH, -COOH, -NH₂, che generano specie reattive che possono essere facilmente coniugate (Fase II) ed escrete

Tipi di reazione di biotrasformazione

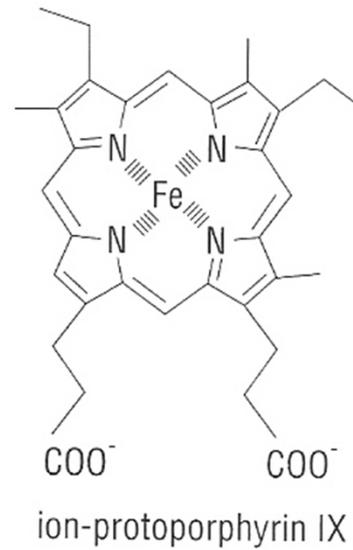
Table 3.14 The most important enzyme systems which metabolize pesticides [63]

Enzyme system	Location	Compounds metabolized
<i>Phase-I reactions:</i>		
Mixed function oxidases	Microsomes, notably from vertebrate liver and insect fat body	Many liposoluble pesticides
Phosphatases	Present in nearly all tissues and subcellular fractions of species	Organophosphorus insecticides and "nerve gases"
Carboxyesterases	In most tissues of insects and vertebrates	Malathion and malaoxon
Epoxide hydroxylase	Microsomes, particularly in the mammalian liver	Dieldrin, heptachlor and arene epoxides
DDT dehydrochlorinase	Virtually all insects and vertebrates	<i>p,p'</i> -DDT and <i>p,p'</i> -DDD
<i>Phase-II reactions:</i>		
Glucuronyl transferases	Mainly in microsomes; widespread in vertebrates other than fish and insects	Compounds with labile hydrogen, including hydroxylated metabolites
Glutathione-S-transferases	70,000 g supernatants of vertebrates livers and also insects	Chlorinated compounds, e.g. γ -HCH; also some epoxides

Fase I



Gli enzimi della fase I predominano nel reticolo endoplasmatico liscio (microsomi), quelli della fase II nel citosol



Sistema enzimatico ossidasi a funzione mista (*Mixed Function Oxidase -MFO*), di cui il citocromo P450 è parte, inserisce un atomo di O sul substrato e riduce l'altro atomo di O ad acqua

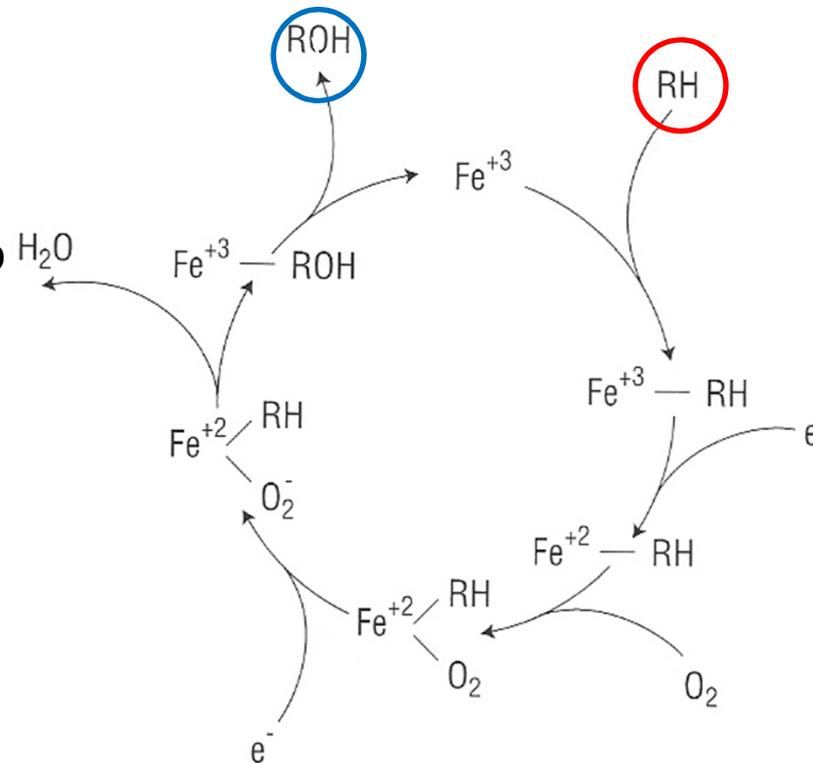
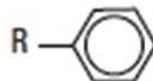


Figure 3.40. Mechanism of oxidation by cytochrome P-450. **MFO**

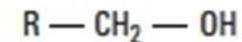
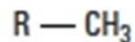
Le più comuni reazioni di biotrasformazione degli xenobiotici nel biota (continua)

Oxidations

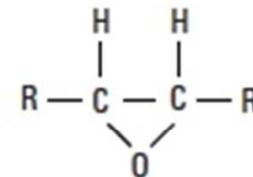
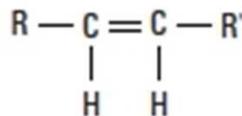
1. Aromatic hydroxylation



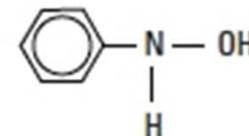
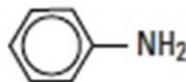
2. Aliphatic hydroxylation



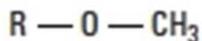
3. Epoxidation



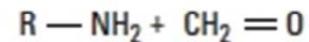
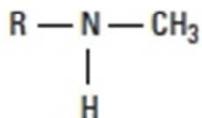
4. N-hydroxylation



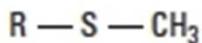
5. O-dealkylation



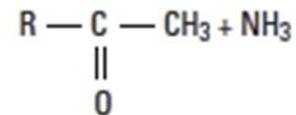
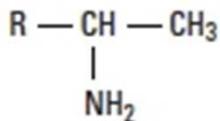
6. N-dealkylation



7. S-dealkylation



8. Deamination



(continua) le più comuni reazioni di biotrasformazione degli xenobiotici nel biota

9. Sulfoxidation



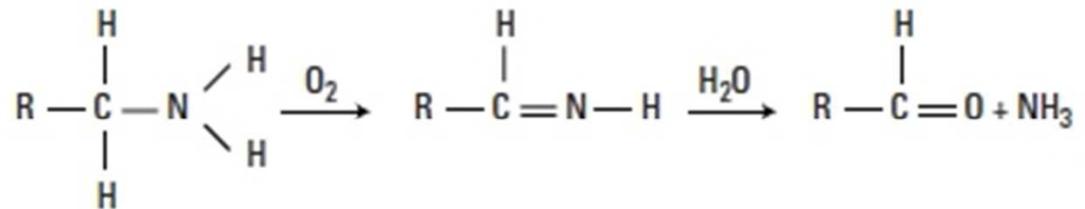
10. Dehalogenation



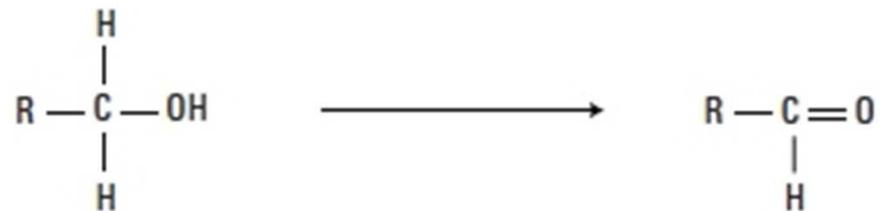
11. Desulphuration



12. Monoamine and diamine oxidation



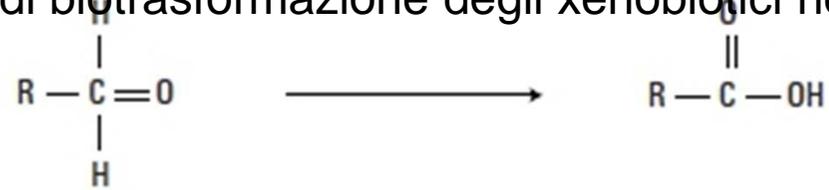
13. Alcohol dehydrogenation



(continua) le più comuni reazioni di biotrasformazione degli xenobiotici nel biota

Oxidations (continued)

14. Aldehyde dehydrogenation



Reductions

15. Azo reduction



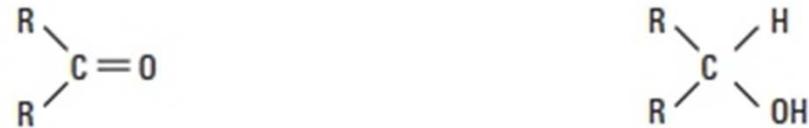
16. Nitro reduction



17. Dehalogenation
non-microsomal reduction



18. Aldehyde



Hydrolysis

19. Ester



20. Amide



21. Epoxide



Nelle reazioni di Fase II si introducono nella molecola gruppi polari di dimensioni relativamente grandi .

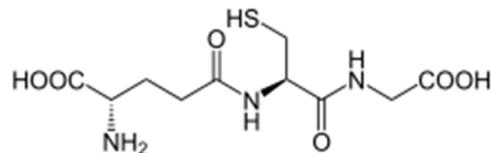
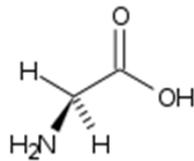
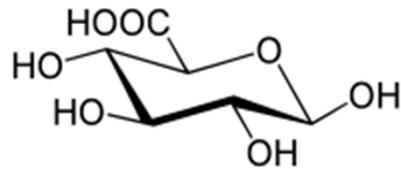


Table 3.15. Phase-II conjugation reactions [65]

Reaction	Functional group
Glucuronic acid Sulphate	-OH, -COOH, -NH ₂ , -NH, -SH, -CH aromatic -OH, aromatic -NH ₂ , alcohols
Glycine	-COOH
Acetyl	aromatic -NH ₂ , aliphatic -NH ₂ , hydrazides, -SO ₂ , -NH ₂
Methyl	aromatic -OH, -NH ₂ , -NH, -SH
Glutathion	epoxides, organic halides

Phase-II reactions

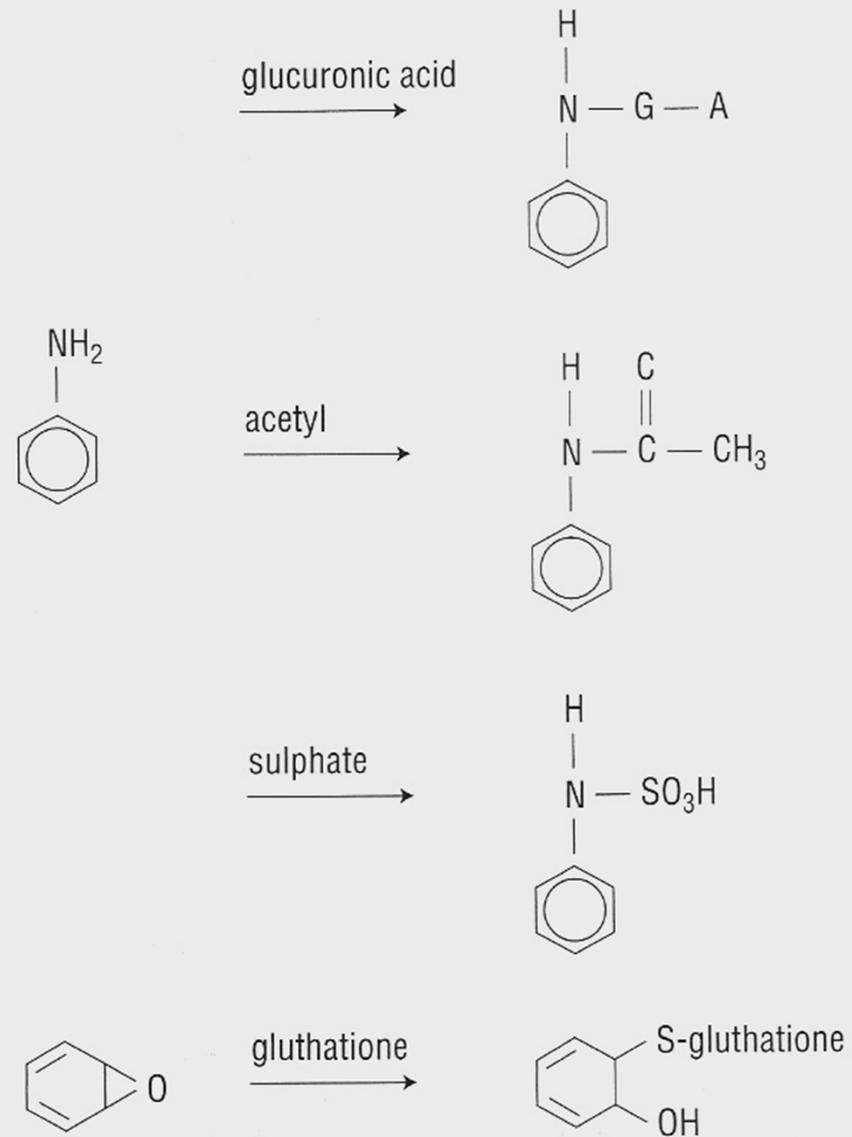
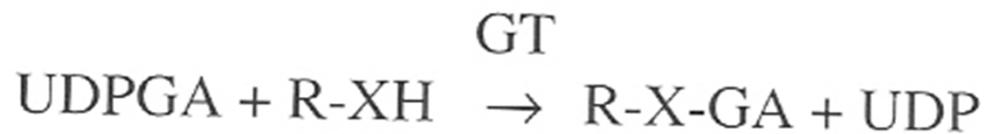


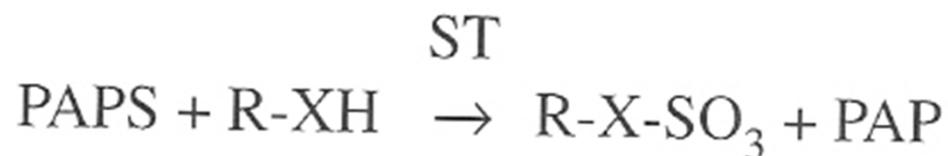
Figure 3.41. Some general phase-II biotransformation reactions involving aniline and benzene.

The general reaction for glucuronic acid conjugation is:



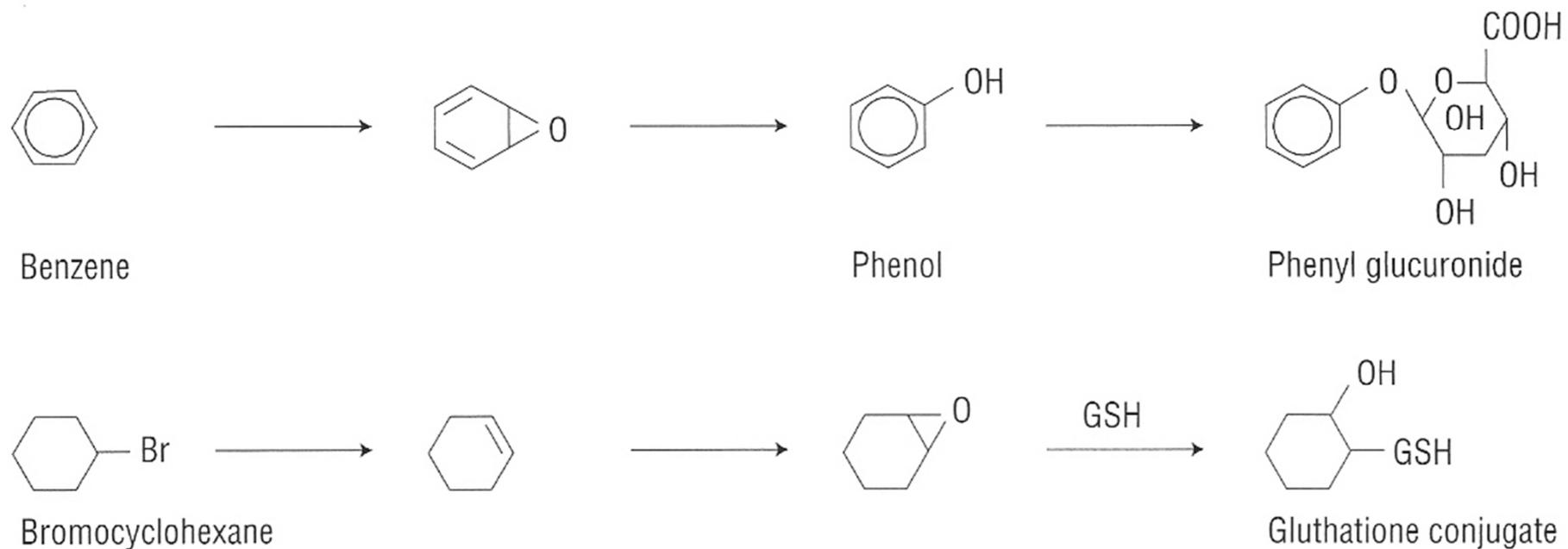
where X is O, COO or NH, UDPGA is uridine diphosphoglucuronic acid and GT is glucuronyltransferase.

The general reaction for sulphate conjugation is:

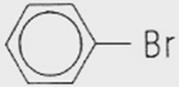
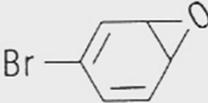
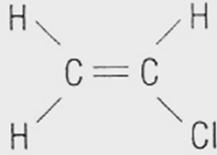
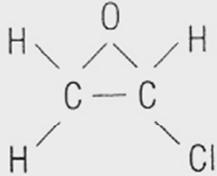
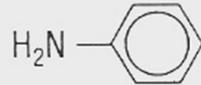
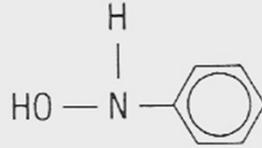
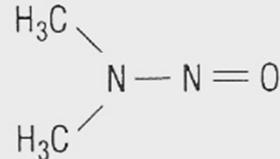


where X is O or NH, PAPS is 3'-phosphoadenosyl-5-phosphosulphate, ST is sulfotransferase and PAP is 3'-5'-adenosine diphosphate.

Phase-I + phase-II reactions



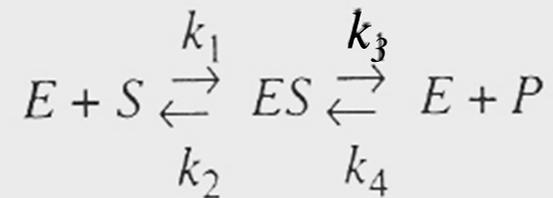
3.42. The role of phase-I and phase-II reactions in the mechanism of biotransformation of benzene and bromocyclohexane

Compound	Proposed intermediate	Toxic effect
 Bromobenzene	 <chem>O=C1C=CC(Br)C=C1</chem>	Liver necrosis
 Vinyl chloride	 <chem>O=C1C(Cl)C1</chem>	Liver tumour
 Aniline	 <chem>O=Nc1ccccc1</chem>	Methemoglobine
 Dimethylnitrosamine	CH_3^+	Carcinogenicity
Tetrachloromethane	CCl_3	Liver necrosis
Chloroform	$\text{CHCl}_3, \text{CCl}_3$	Kidney necrosis

3.43. The biotransformation of different xenobiotic compounds to reactive intermediates.

Table 3.16. Species variation for phenol conjugation with glucuronic acid and sulphate [64]

Species	Conjugation of phenol (percentage of total excretion)	
	glucuronic acid	sulphate
Pig	100	0
Rabbit	46	45
Rat	25	68
Man	23	71
Cat	0	87



where E is enzyme, S is substrate, P is product, k_1 , k_2 , k_3 and k_4 are rate constants.

$$V = V_{\max} [S] / (K_m + [S]) \quad (3.67)$$

Eqz. di Michaelis Menten

Costante di Michaelis K_m ,
valore caratteristico per reazione enzimatica,
indipendente da concentrazione dell'enzima

Biotrasformazione degli IPA

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>

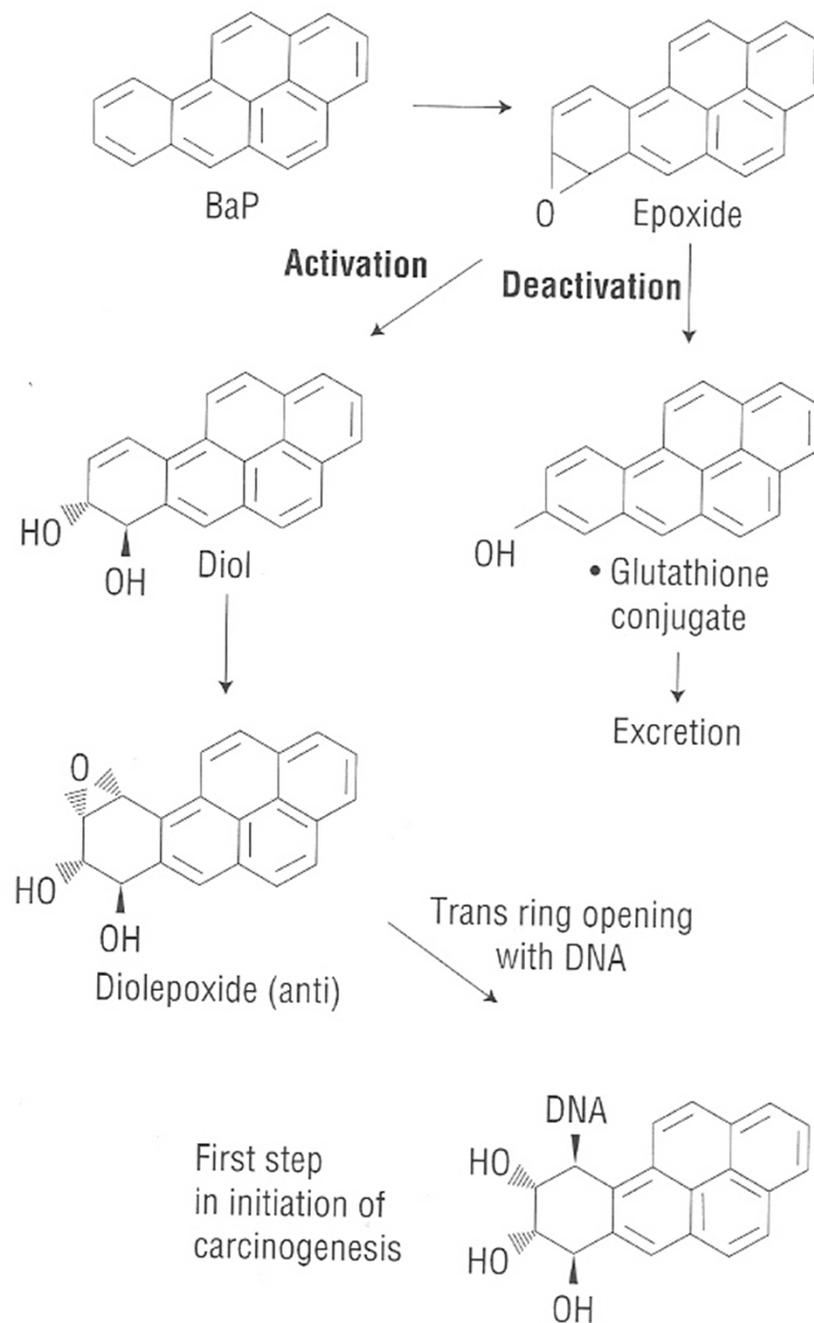
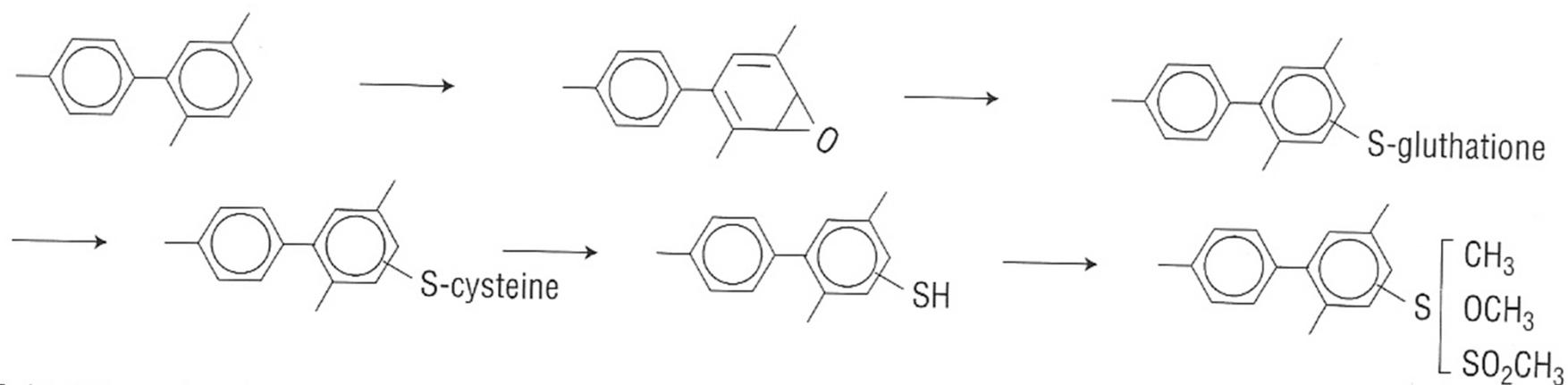


Figure 3.44. The biotransformation pathways of benzo(a)pyrene and binding to the DNA of reactive intermediates. From [66].



3.45. The major biotransformation route of PCBs. From Safe [72]. With permission.

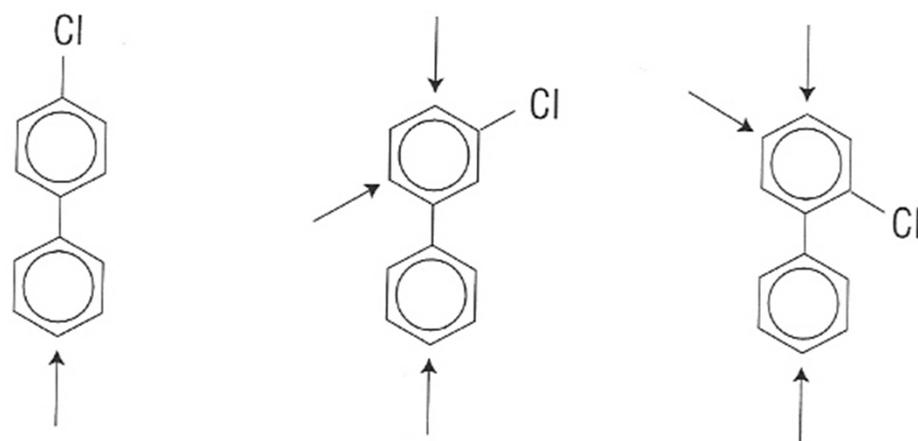
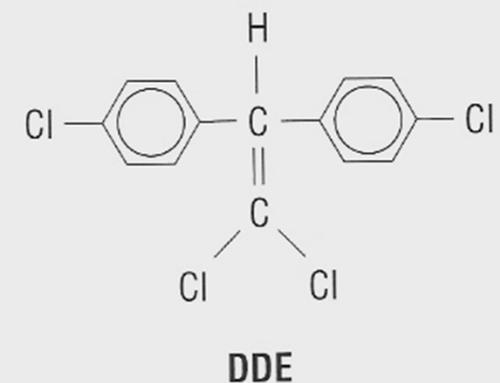
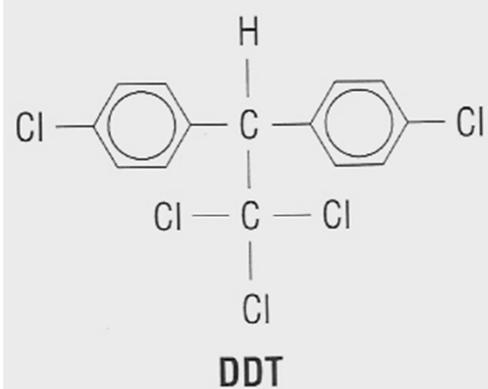
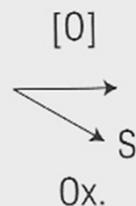
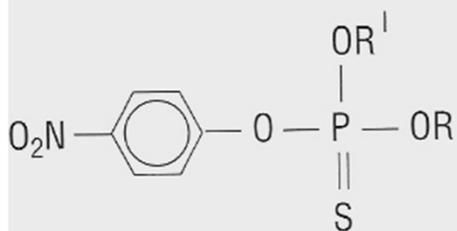


Figure 3.46. The preferred oxidation positions in a PCB molecule and the role of the chlorine position in the molecule in cytochrome P-450 catalyzed biotransformation reactions. From [67].

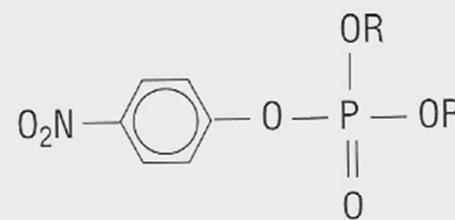


3.47. The main route of biotransformation of DDT to DDE.

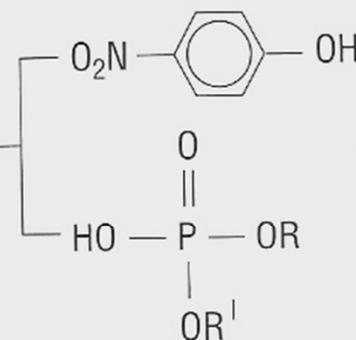
Parathion



Paraoxon



Hydrolysis products



Hydrolysis

3.48. The biotransformation routes of organophosphorus compounds.

O,O-Diethyl O-(4-nitrophenyl) phosphorothioate

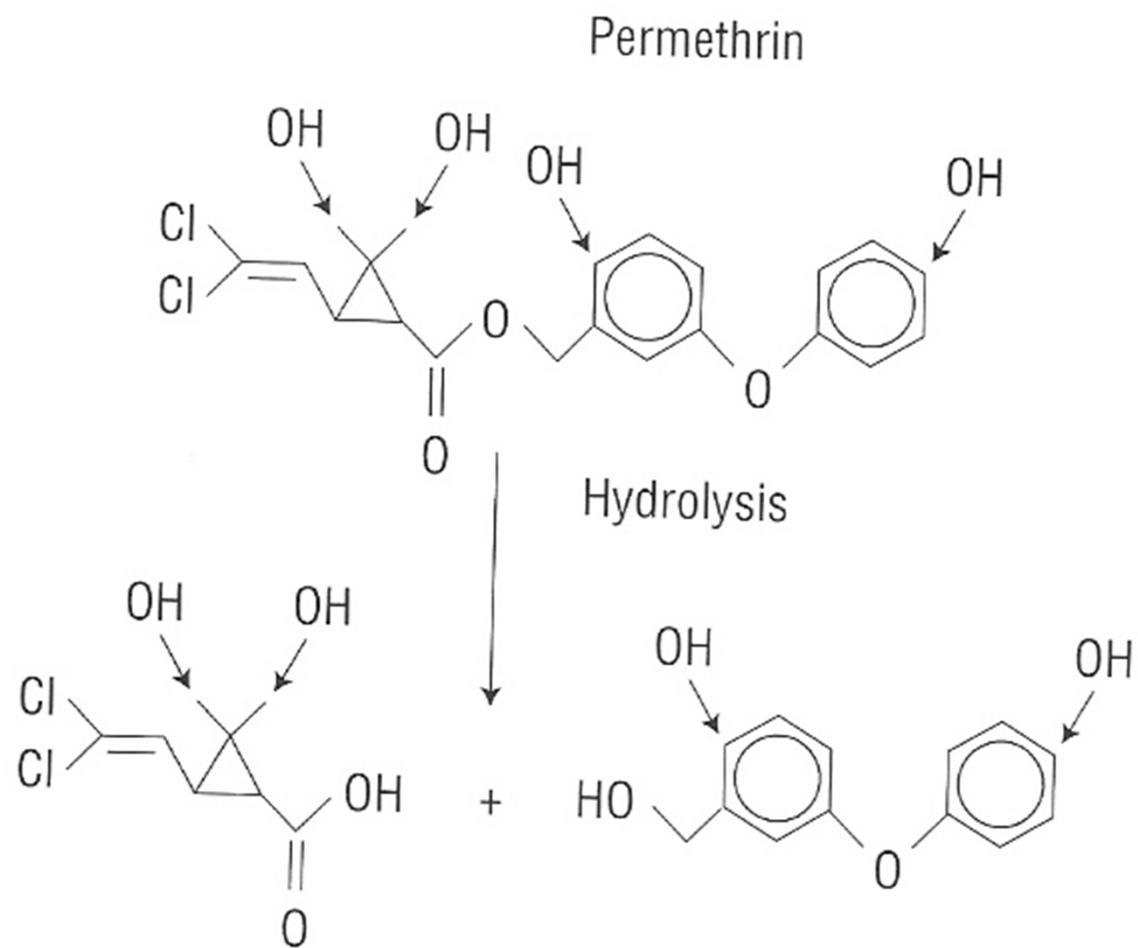


Figure 3.49. The hydrolytic degradation of synthetic pyrethroids.

Table 3.17. Characteristics of the hepatic effects of PB and 3-MC [64]

Characteristic	PB	3-MC
Onset of effects	8-12 h	3-6 h
Time of maximal effect	3-5 d	1-2 d
Persistence of induction	5-7 d	5-12 d
Liver enlargement	marked	slight
Protein synthesis	large increase	small increase
Liver blood flow	increase	no effect
Biliary flow	increase	no effect
Enzymes:		
– cytochrome P-450 1A1 + 1A2	increase	no effect
– cytochrome P-450 2B1 + 2B2	no effect	increase
– NADPH-cytochrome reductase	increase	no effect

A proposito di composti organici fluorurati...

- [http://www.oecd.org/ehs/pfc/Scheringer_OECD_webinar_2%20\(2\).pdf](http://www.oecd.org/ehs/pfc/Scheringer_OECD_webinar_2%20(2).pdf)
- http://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC_FINAL-Web.pdf
- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749106006038>
- <http://gimle.fsm.it/30/4/01.pdf>

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

Risk Assessment of Chemicals

Capitolo 4: environmental exposure assessment

Esposizione a *chemicals* degli organismi (umani inclusi) tramite l'ambiente

Valutazione dell'esposizione può avvenire tramite

- ***misure***

- altri metodi di stima - es. ***calcolo basato su modelli***

Esposizione per ***situazioni esistenti***: *misura o modelli*

Per rischi da ***nuove sostanze chimiche o situazioni***: solo modelli

Le *misure* possono sembrare aver meno incertezze dei modelli ma spesso eseguite su campioni raccolti in specifici luoghi e tempi, riflettendo specifiche variabilità spaziali e temporali. Spesso i piani di campionamento tendono a descrivere situazioni con concentrazioni elevate.

I *modelli* descrivono tendenzialmente situazioni medie o “tipiche” (utili nella valutazione dei rischi)

- I modelli sono usati anche per valutare **concentrazioni biodisponibili** quando le misure risultano problematiche.
- *Idealmente* sia le conc di esposizione che le conc. per cui non c'è effetto avverso, dovrebbero essere espresse in termini di **concentrazioni interne al sito dell'organismo in cui si estrinseca l'effetto tossico**, ma non abbiamo attualmente disponibili questi dati di concentrazioni interne di esposizione e di NEC interne -> *quindi* ci si deve basare su conc. nei comparti ambientali (introducendo incertezza, poiché il rapporto tra conc. interne ed esterne può essere diverso tra livelli di esposizione e NEC -> meglio impiegare conc. esterne biodisponibili).

Stadi per creare ed usare modelli:

- 1) **concettualizzazione** (decidere che tipo di rappresentazione della realtà si vuole creare)
- creatori di modelli e utilizzatori di modelli devono riflettere su *cosa e perché* viene modellato? Quali gli aspetti rilevanti per lo scopo e quali trascurabili?
- Modelli semplici in genere preferibili a m. sofisticati (servono più dati e lavoro, risultati usualmente più difficili da interpretare, comunicare e usare nel supporto alle decisioni).
- Criteri oggettivi di scelta

Box 4.1. Criteria for choosing the level of model sophistication

- Purpose of the model.

For the purpose of identification of critical environmental compartments and *a priori* estimation of risks associated with the introduction of new chemicals, a relatively simple screening with a multimedia box model may be sufficient. Prediction of the effect of emission reduction on concentrations at specific times and places may require the use of a more sophisticated dynamic two or three-dimensional air, water or groundwater quality model.

- Acceptable uncertainty.

The required level of confidence should follow from the use of the modelling results. If simple modelling demonstrates that the margin between the calculated concentration and the predicted no effect level (PNEC) is sufficiently great for the purpose of the modelling activity, no further increase in the level of confidence is required.

Vantaggio: concettualizzare le relazioni

- Possiamo usare la ns conoscenza dei processi per descrivere la **relazione** in termini di caratteristiche dell'ambiente e proprietà della specie chimica
- Utilità: valutare i *risultati di molti processi che avvengono simultaneamente* (i processi che influenzano le conc. delle specie chimiche sono relativamente ben compresi, ma la moltitudine di processi che agiscono in parallelo rende i risultati difficili da comprendere).

Box 4.2. Purpose of models

- Provide insight.

Models provide a way to interpret observations logically. The use of models can help us to understand certain aspects of reality. They may help to identify cause-effect relationships that are not apparent in an initial review of the data. Used in this way, models primarily serve to provide insight into "how theory operates", as Lassiter put it, rather than "how the system operates" [1]. Models are useful for quantifying the implications of our assumptions about reality: they provide a way of testing the adequacy of the current state-of-the-art of theory to describe reality. A good way to gain better understanding with a model involves systematic variation of parameters to find the parameters which the model output is most sensitive to. This sensitivity-analysis procedure helps to identify the key processes and pathways for the chemical.

- Support decision-making.

Modelling provides a means of eliminating the vagueness inherent to decision-making. Reasoning is made more explicit when the possible results of alternative strategies for risk reduction and the uncertainties associated with it are properly quantified. A powerful way to use models in decision-making is in the "what-if scenario", which can help to identify the most effective strategy.

- Nella valutazione e nella gestione del rischio, i modelli sono impiegati per descrivere le relazioni tra emissioni e concentrazioni e per **predire i risultati di misure gestionali**.
- Uso dibattuto: scienziati e decisori criticano la fiducia dei modellisti nei risultati dei calcoli (**mondo \neq sua rappresentazione**, impossibili predizioni perfette)
- Si tiene conto soltanto dei processi “dominanti” che influenzano il destino delle specie chimiche.



- *cartoons of reality.*

- Modelli riflettono il punto di vista (soggettivo) del modellista;
- Possono servire *diversi modelli per descrivere/predire aspetti diversi* della realtà

Modellizzazione del bilancio di massa

Molti modelli nel RA son ***modelli di comparto (compartment models)*** o ***modelli a scatola (box models)***: l'ambiente è pensato come costituito da comparti omogenei ben mescolati. Le “scatole” possono rappresentare segmenti di ambiente (es. modelli di suolo stratificato / modelli segmentati spazialmente per il trasporto in aria e acqua) o l'intero ambiente/sistema (*multimedia (A/W/S etc.) fate models physiologically based-pharmaco kinetic models* (sangue/tessuto etc.)

Principio della conservazione della massa: la massa di una sostanza in un comparto compare o sparisce solo come risultato dei flussi di massa di una sostanza in o dal comparto.

L'equazione del bilancio di massa è comune nei modelli a comparto.

Modelli per un comparto

- Sostanza aggiunta o tolta da un comparto: la massa della sostanza cambia
- Eqz del bilancio di massa:

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} \left(= V \frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \text{gains} - \text{losses} = \sum \text{mass flows}$$

- ΔM e ΔC sono le variazioni di massa e di concentrazione nell'intervallo di tempo Δt , e V è il volume costante del comparto; il cambiamento è in kg/d, una somma di flussi di massa.
- Se nulla è aggiunto o sottratto (o se guadagni e perdite si bilanciano esattamente) la massa della sostanza nel comparto non cambia: uno **stato stazionario**.
- Se ΔM , ΔC e Δt sono infinitesimamente piccoli l'equazione diventa differenziale:

$$\frac{dM}{dt} \left(= V \frac{dC}{dt} \right) = E$$

la cui forma integrale o soluzione è $M = M_o + E t$

- Il risultato di un **ingresso costante di una sostanza in un comparto** è che la massa della sostanza cresce nel comparto cresce continuamente, al tasso costante di E kg/d

- Il ***tasso di perdita*** in genere dipende dalla massa della sostanza nel comparto. Spesso si assume che questa relazione sia lineare (perdita modellata da un processo del *primo ordine* - flusso di massa direttamente proporzionale alla massa nel comparto).
- Es. perdita (degradazione) per reazione con agenti chimici o microbici è caratterizzata da una cinetica del pseudo primo ordine

$$\text{loss} = k M \quad k \text{ pseudo } 1^\circ \text{ordine (d}^{-1}\text{)}$$

- Reazioni del 1°ordine sono più eccezione che regola; spesso ordine 0, 2 e 1,5. Ordine 2 si ha quando sostanza reagisce con un agente chimico (1° ordine rispetto alla sostanza da degradare e anche al reagente); spesso reagente è in eccesso e quasi costante, pare sia 1°ordine nella sostanza da degradare (pseudo-).

- **Se la degradazione è il solo processo:**

$$\frac{dM}{dt} \left(= V \frac{dC}{dt} \right) = -k \cdot M$$

the solution of which is:

- Calo esponenziale della massa

$$M = M_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Se sul comparto agiscono
emissione e degradazione:

la soluzione matematica delle equazioni del bilancio di massa produce un profilo massa vs t, in fz delle condizioni iniziali (M_0)

Per $t \rightarrow \infty$ M raggiunge un livello per cui
 $kM \text{ (kg/d)} = E \text{ (kg/d)}$

-> *stato stazionario* a livello **E/k** (kg)

$$\frac{dM}{dt} \left(= V \frac{dC}{dt} \right) = E - k \cdot M; M = M_0 \text{ at } t = 0$$

the solution of which is:

$$M = M_0 \cdot e^{-k \cdot t} + \frac{E}{k} (1 - e^{-k \cdot t})$$

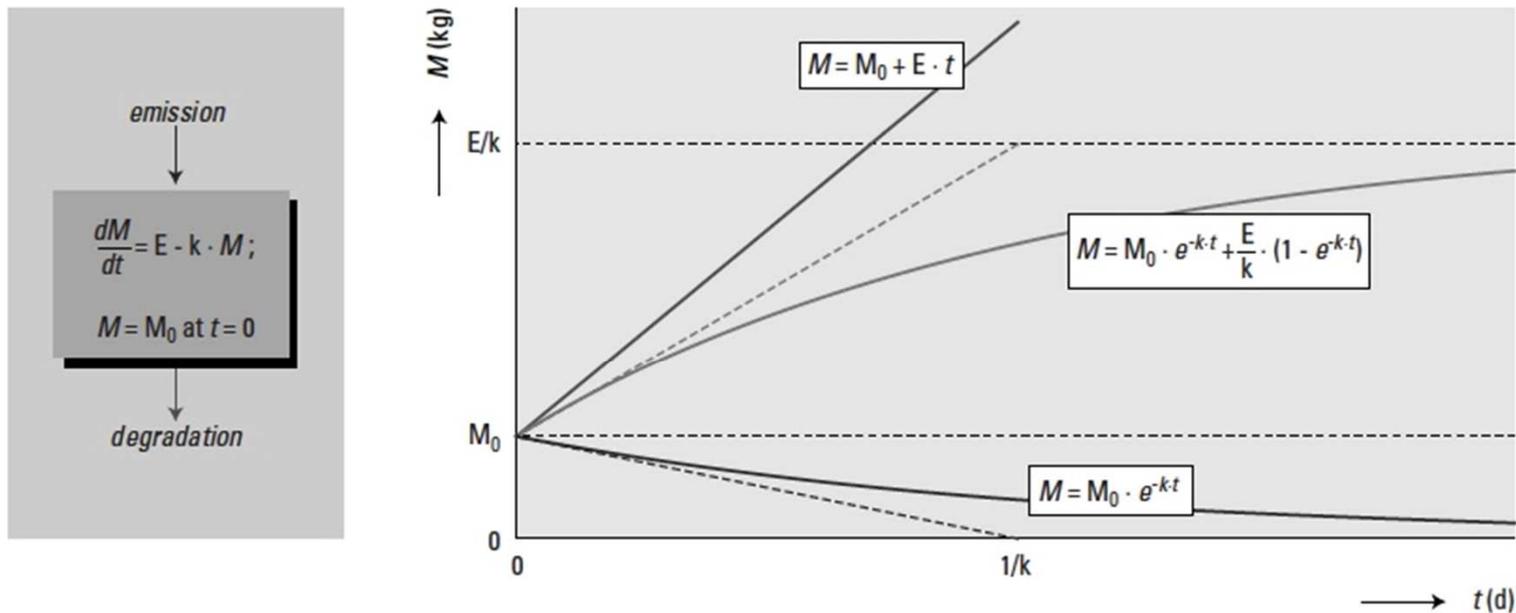


Figure 4.1. Elementary form of a one-compartment mass balance model, showing the differential mass balance equation and its solution for the cases of emission only (red), degradation only (blue) and both (green).

Se si considerano molti processi che fanno diminuire la massa di una specie in un comparto ambientale:

$$\frac{dM}{dt} \left(= V \frac{dC}{dt} \right) = \text{gains} - \text{losses} = E - \sum_i k_i \cdot M_i \quad M = M_0 \text{ at } t = 0$$

$$M = M_0 \cdot e^{-\sum_i k_i \cdot t} + \frac{E}{\sum_i k_i} (1 - e^{-\sum_i k_i \cdot t})$$

Più comparti

I modelli usualmente comprendono più comparti per descrivere il trasporto di una sostanza tra di essi.

I modelli di bilancio di massa multicomparto:

- contengono un'equazione di bilancio di massa per ogni comparto;
- si assume che le perdite seguano cinetiche del primo ordine;
- le perdite da un comparto possono avvenire per degradazione o esportazione / flusso di massa da un comparto ad un altro

Per n comparti, n equazioni

$$\frac{dM}{dt} \left(= V \frac{dC}{dt} \right) = \text{gains} - \text{losses} = E - \sum_i k_i \cdot M_i$$

Con n masse incognite M_i ed un insieme di **costanti di velocità del primo ordine** che descrive le perdite dai comparti

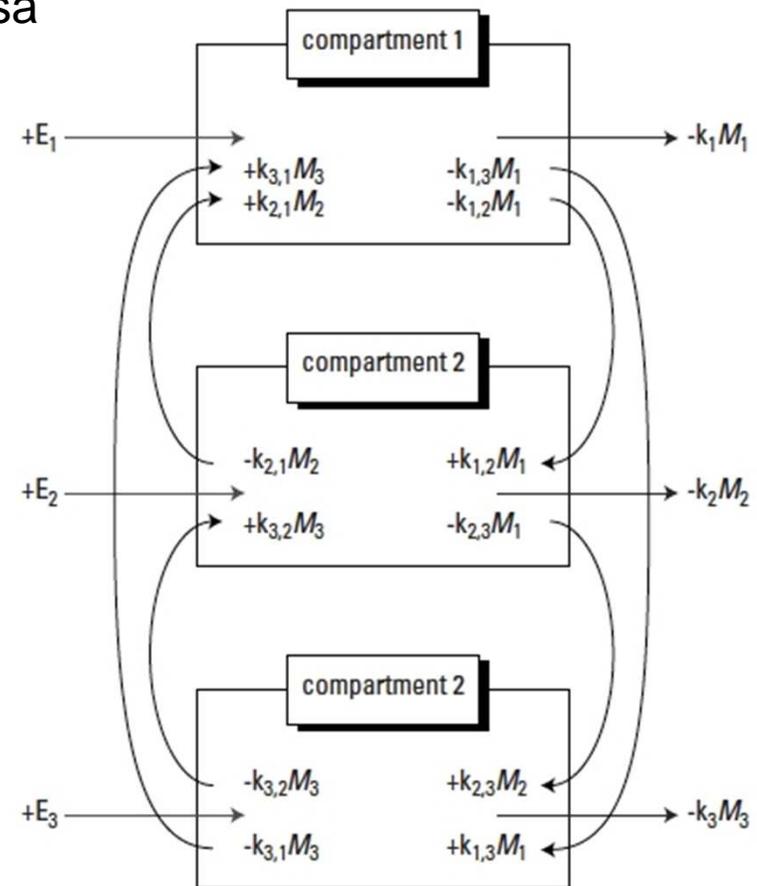


Figure 4.2. Diagram of a three-compartment mass balance model. Intercompartment mass-transfer represents a loss to the source compartment and a gain to the receiving compartment.

Ciascun comparto riceve un'emissione (per semplicità assunta costante, e le importazioni sono incluse nei flussi di emissione); le emissioni nel comparto i-mo sono annotate come E_i (kg/d).

La degradazione avviene in tutti i comparti; si considera che i flussi di degradazione includano i possibili export; i flussi di massa dal comparto i-mo sono caratterizzati da costanti di velocità del pseudo primo ordine k_i ed annotati come $k_i M_i$ (kg/d). I flussi di trasferimento di massa intercomparto sono proporzionali alla massa di specie chimica nel comparto d'origine e sono annotati come $k_{i,j} M_i$ (kg/d).

Assumendo tutte le masse iniziali a zero al tempo iniziale, le eqz diventano:

$$\frac{dM_1}{dt} = E_1 - (k_1 + k_{1,2} + k_{1,3}) \cdot M_1 + k_{2,1} \cdot M_2 + k_{3,1} \cdot M_3; M_1 = 0 \text{ at } t = 0$$

$$\frac{dM_2}{dt} = E_2 + k_{1,2} \cdot M_1 - (k_2 + k_{2,1} + k_{2,3}) \cdot M_2 + k_{3,2} \cdot M_3; M_2 = 0 \text{ at } t = 0$$

$$\frac{dM_3}{dt} = E_3 + k_{1,3} \cdot M_1 + k_{2,3} \cdot M_2 - (k_3 + k_{3,1} + k_{3,2}) \cdot M_3; M_3 = 0 \text{ at } t = 0$$

- Per il sistema a tre comparti c'è soluzione ottenuta con tecniche numeriche, per determinare il cambiamento della massa nei tre comparti nel tempo (qui non descritto).
- Per $t=\infty$ il sistema a tre comparti raggiunge uno *stato stazionario* per cui le emissioni sono bilanciate dalle degradazioni ($dM_i/dt=0$) e le masse raggiungono il loro livello di stato stazionario M_i^*

$$\text{balance}_1 = E_1 - (k_1 + k_{1,2} + k_{1,3}) \cdot M_1^* + k_{2,1} \cdot M_2^* + k_{3,1} \cdot M_3^* = 0$$

$$\text{balance}_2 = E_2 + k_{1,2} \cdot M_1^* - (k_2 + k_{2,1} + k_{2,3}) \cdot M_2^* + k_{3,2} \cdot M_3^* = 0$$

$$\text{balance}_3 = E_3 + k_{1,3} \cdot M_1^* + k_{2,3} \cdot M_2^* - (k_3 + k_{3,1} + k_{3,2}) \cdot M_3^* = 0$$

C'è soluzione analitica per il sistema a 3 eqz e 3 incognite (per esercizio si può determinare M_1^* , M_2^* , M_3^*)

Per insiemi/sistemi più numerosi di equazioni, le soluzioni algebriche possono essere vantaggiosamente trattati con l'algebra lineare (calcolo matriciale).
 Introducendo per l'equazione del sistema a 3 comparti allo stato stazionario i vettori \mathbf{m} ed \mathbf{e} e la matrice \mathbf{A}

$$\mathbf{m} = \begin{bmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{e} = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_{1,2} + k_{1,3}) & k_{2,1} & k_{3,1} \\ k_{1,2} & -(k_2 + k_{2,1} + k_{2,3}) & k_{3,2} \\ k_{1,3} & k_{2,3} & -(k_3 + k_{3,1} + k_{3,2}) \end{bmatrix}$$

Il sistema può essere riscritto come singola equazione lineare algebrica

$$\mathbf{e} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{m} = 0$$

E quindi

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{m} = -\mathbf{e}$$

E moltiplicando ambo i termini dell'eqz. per l'inversa della matrice dei coefficienti si ha: $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{m} = \mathbf{1} \cdot \mathbf{m} = \mathbf{m} = -\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{e}$

E conseguentemente il vettore delle masse allo stato stazionario

$$\mathbf{m} = -\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{e}$$

Risultano disponibili vari software per effettuare l'inversione di matrici (Excel, R, MatLab, Octave etc.)

Tipi di modelli

- **Obiettivo del modellamento**

Che succede a microinquinanti dopo il rilascio nell'ambiente: modelli di distribuzione / physiologically-based bio-kinetic (PB BK) models / modelli multicomparto sul destino dei chemicals/modelli sulla qualità delle acque etc.

- **Approccio di base**

Modelli matematici per la descrizione quantitativa dei flussi di massa e delle concentrazioni

Son diversi da modelli descrittivi (generalizzano i fenomeni in termini scientifici qualitativi o semi-quantitativi: concettualizzazione) e modelli fisici (ricostruzione di situazioni naturali in piccola scala)

- **Metodo scientifico**

Meccanicistico o Stocastico

La **soluzione** di modelli presentata è **meccanicistica** e presuppone che il destino della specie chimica possa esser descritto quantitativamente su basi teoriche; i risultati dei *calcoli deterministici* sono sempre gli stessi e non dipendono dal caso.

Nei **modelli stocastici** *alcuni fattori* che determinano il destino dei chemicals *possono avere variazioni casuali* (random)

I modelli deterministici possono esser formulati su basi meccanicistiche o empiriche (usano relazioni che si sono risultate empiricamente valide, quindi impiegabili per condizioni in cui sono state verificate - impiego in condizioni di interpolazione). M. meccanicistici basati su comprensione teorica dei processi (impiego per estrapolazioni)

Approccio computazionale

- Modelli semplici consentono ***soluzioni algebriche*** (esiste soluzione analitica che è equazione con esplicita espressione delle concentrazioni di esposizione in funzione dei fattori che la determinano)
- Modelli più complicati richiedono ***approssimazioni numeriche*** (es. simulazioni dinamiche di output dipendenti dal tempo per modelli di bilancio di massa multicomparto)

Dimensionalità

Spaziale e temporale

Spaziale: nei modelli 0D non c'è variazione spaziale delle concentrazioni (comparti omogenei nei modelli "multimedia" o multicomparto). Modelli sul destino ambientale hanno di solito variabilità spaziale in una (modelli di suolo stratificato - 1D) o più direzioni (m. di qualità dell'aria o delle acque - 2D o 3D)

Temporale: modelli allo stato stazionario o dinamici

Modelli vs Misure

Nella valutazione dei dati sull'esposizione a specie chimiche, possono essere disponibili range di concentrazioni da misure effettuate nell'ambiente

Utile comparare concentrazioni stimate e misurate per scegliere quali dati impiegare nella fase di caratterizzazione del rischio

- 1) **Selezione di dati affidabili sulla base di valutazioni di procedure e tecniche analitiche e della scala temporale delle misure.** (es. filtrare campioni d'acqua può portare a sottostima delle concentrazioni di specie con elevata tendenza all'adsorbimento. Come vengono trattati i dati al di sotto del LOQ? Campionamento è occasionale o sistematico? Misure una al mese posson ignorare concentrazioni molto elevate dovute a emissioni intermittenti, etc.)
- 2) **Correlare questi dati con gli appropriati scenari di emissione e modellizzazione** (“*pere misurate con pere modellate*”: concentrazioni misurate in prossimità di sorgenti puntuali (es. allo scarico di un impianto di trattamento) devon esser comparate con stime computazionali per aree comparabili (piccole e localizzate)
- 3) **Comparare dati rappresentativi con stime modellistiche ed analizzare criticamente i risultati** (a) misura ~ stima computazionale ; (b) misura >> stima computazionale; (c) misura << stima computazionale

In genere più peso alle misure che alle stime

Modelli per l'aria

RAoC II ed., p.166

Modellare la dispersione di componenti in traccia in atmosfera, considerando la reattività, è parte essenziale dello studio del comportamento ambientale degli inquinanti e delle relazioni tra emissioni e livelli di concentrazione o deposizione.

Servono misure per definire i parametri per inizializzare i modelli e per validarli; i modelli consentono di generalizzare ed estrapolare (nel tempo e nello spazio) le evidenze sperimentali.

Struttura generale:

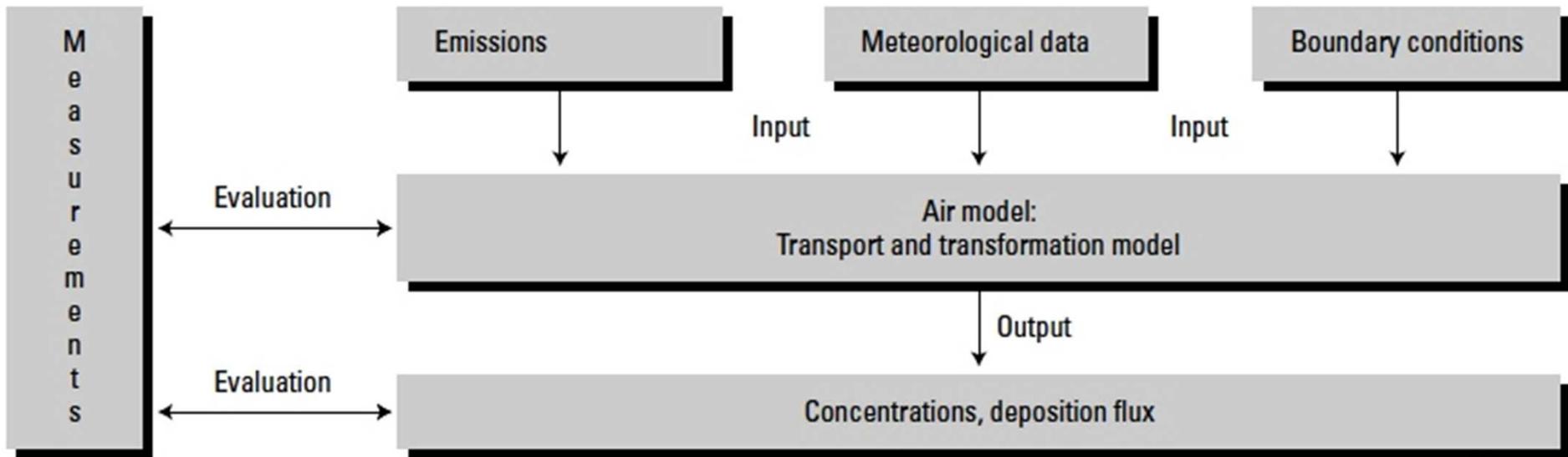


Figure 4.3 General structure of atmospheric models.

Nei **modelli a box** gli inquinanti si assume siano miscelati omogeneamente (semplificazione estrema).

Dispersione di una sostanza chimica **all'interno di un comparto** (es. aria) può essere descritta con diversi approcci numerici: *l'approccio Euleriano e l'approccio Lagrangiano*

- **L'approccio Euleriano** usa griglie regolari di comparti d'aria per ciascuno dei quali si calcolano concentrazioni e deposizioni risolvendo eqz di bilancio di massa. Computazionalmente intenso.
- **L'approccio Lagrangiano** segue i processi che avvengono in una particella d'aria che viaggia con il moto atmosferico: possono essere orientati alla sorgente se il pacchetto d'aria (o *puff*) origina da una specifica sorgente (si segue il movimento a valle della sorgente) o orientati al recettore quando i pacchetti sono seguiti finchè arrivano all'area recettrice; l'advezione dell'aria è trattata in modo semplice, per cui son meno esigenti computazionalmente.

http://www.integrated-assessment.eu/guidebook/atmospheric_dispersion_models

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

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

Un esempio: modello a pennacchio gaussiano (circa 1936)

$$C_{x,y,z} = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_x} \cdot \left[e^{-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)} \right] \left\{ e^{-\left(\frac{-(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right)} + e^{-\left(\frac{-(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right)} \right\}$$

- Q = source strength (kg.s⁻¹)
- u = wind speed (m.s⁻¹)
- H = (effective) source height, i.e., the sum of stack height and plume rise (m)
- σ_y = dispersion coefficient in horizontal direction (m)
- σ_z = dispersion coefficient in vertical direction (m).

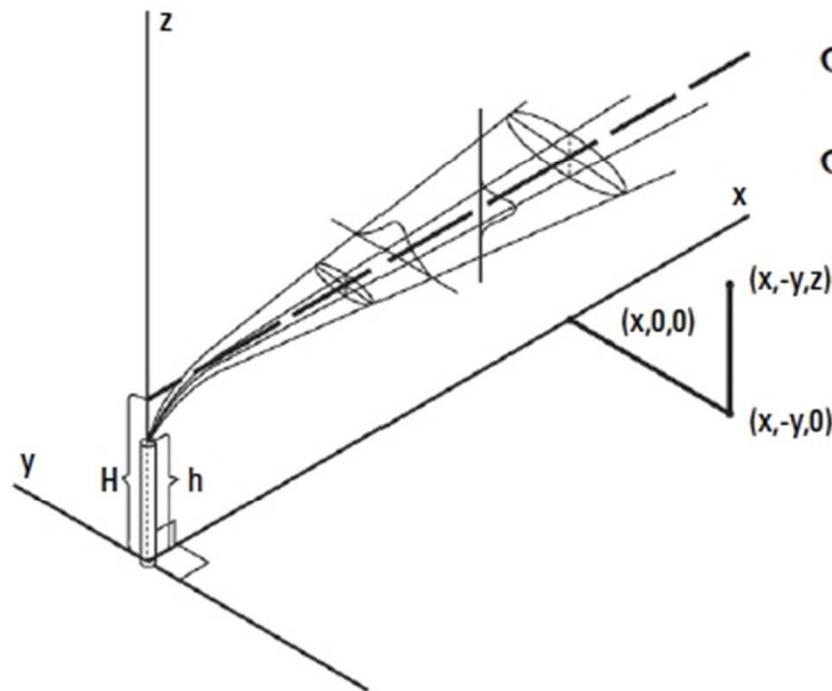


Figure 4.4. Horizontal and vertical Gaussian distributions according to a Gaussian plume model (GPM). From [10].

I valori di sigma y e sigma z dipendono dalla distanza dalla sorgente e dalla stabilità atmosferica (determinata secondo “classi di stabilità di Pasquill”)

$$\sigma_z = R_z x^{r_z}$$

$$\sigma_y = R_y x^{r_y}$$

R_z e R_y e r_z e r_y sono parametri empirici. Molte assunzioni e limitazioni

Modelli per l'acqua

RAoC II ed., p.171

Modelli per il suolo

RAoC II ed., p.177

MODELLI MULTICOMPARTO (“*multimedia*”)

Se

Specie chimica rilasciata in più comparti simultaneamente,

o

Dopo il rilascio in un comparto, specie chimica è trasportata ad altri comparti

Allora

bisogna prender in considerazione il *trasporto tra comparti* così che si possa valutare il destino finale (“*ultimate fate*”) della specie chimica nell’ambiente complessivo: *multimedia models*

Caratteristiche, assunzioni, limiti, dati richiesti, esempi

Caratteristiche ed assunzioni

I modelli multimedia sono tipici esempi di modelli di bilancio di massa a comparto.

l'ambiente è rappresentato come un insieme di comparti omogenei (0D): un comparto per ogni mezzo in cui si assume che la specie chimica sia distribuita.

Tipicamente: **aria**, **acqua**, solidi sospesi, sedimenti, **suolo** ed organismi acquatici.

Mackay e collaboratori inizio anni '80

Van de Meent e collaboratori "Simplebox"

-> base per modello di RA "EUSES"

Mackay: inizialmente "unità di mondo"

- Ambiente generico globale
- area 1 km², altezza 6 km, 70% sup acqua

Successivamente gli utilizzatori hanno avuto la possibilità di definire caratteristiche dell'ambiente e definire più scale spaziali

Flussi di massa costanti (emissioni o importazioni) o governati da costanti di (pseudo)primo ordine (degradazione e trasporto intercomparto)

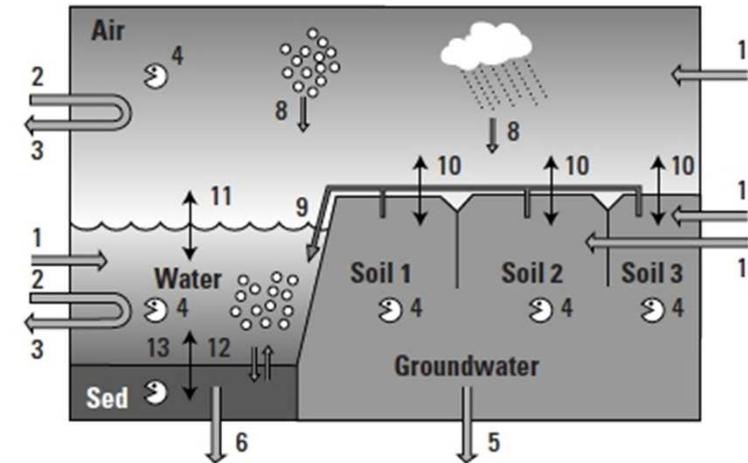
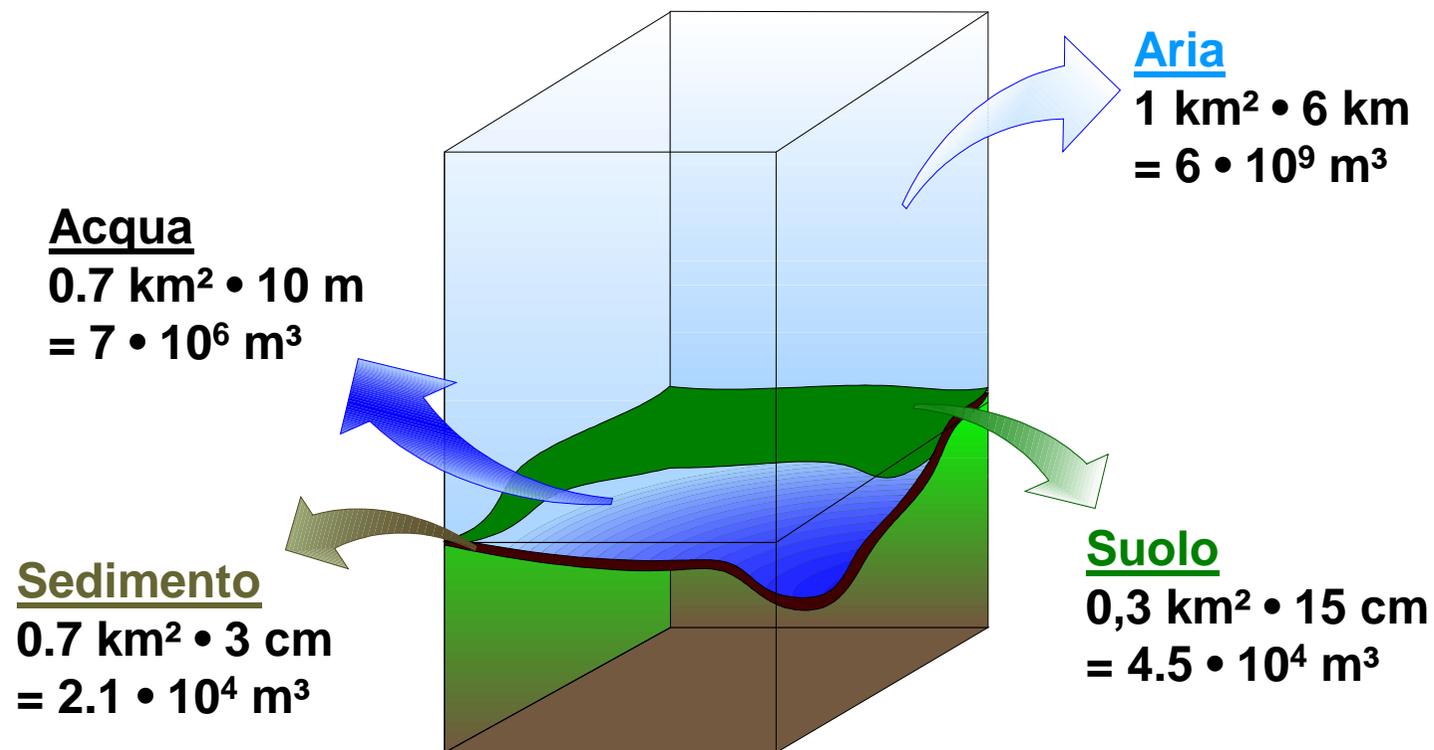


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

Modello “multi-media” con 4 comparti (Unità di Mondo)



Classificazione dei modelli

Livello 1: descrive partizione all'equilibrio di un quantitativo di specie chimica tra diversi comparti

Livello 2: simula situazione in cui una specie chimica è immessa in modo costante in un ambiente multicomparto in cui avvengono partizione, advezione e degradazione, il trasporto è istantaneo e si mantiene l'equilibrio termodinamico

Livello 3: cinetiche di trasporto realistiche (non equilibrio TD) e stato stazionario per tutti i comparti

Livello 4: restituisce concentrazioni al variare del tempo (stato non stazionario)

┆

Table 4.3. Hierarchy of multimedia models with corresponding information requirements and model output
(adapted from Mackay and Paterson [57]). With permission.

Level	Type	Information needed	Outcome
I	equilibrium, conservative ^a	<ul style="list-style-type: none"> - physicochemical properties - model environment parameters - amount of chemical in the system 	<ul style="list-style-type: none"> - distribution of the chemical between the compartments
II	equilibrium, non-conservative	<ul style="list-style-type: none"> - Level I + - overall discharge rate - transformation and advection rates in different compartments 	<ul style="list-style-type: none"> - distribution between compartments - environmental lifetime
III	steady-state, non-conservative	<ul style="list-style-type: none"> - Level II + - compartment specific discharge rates - realistic intermedia transfer rates 	<p>more accurate estimation of:</p> <ul style="list-style-type: none"> - lifetime - chemical quantities - concentrations in different compartments
IV	non-steady-state, non-conservative	<ul style="list-style-type: none"> - as Level III 	<ul style="list-style-type: none"> - time-dependent concentrations - time to steady-state - clearance time

^a Conservative or non-conservative in the sense that degradation of the chemical is (or is not) possible.