

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.

ANALISI DI SENSIBILITA'

http://www.internationaldoctorate.unicas.it/summerschool/pdf/03_Prof_Mannina.pdf

<http://www.ce.ncsu.edu/risk/pdf/saltelli.pdf>

- 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** (*Alfred Korzybski, Semantica Generale*), 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 (kg/d) = E (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:

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

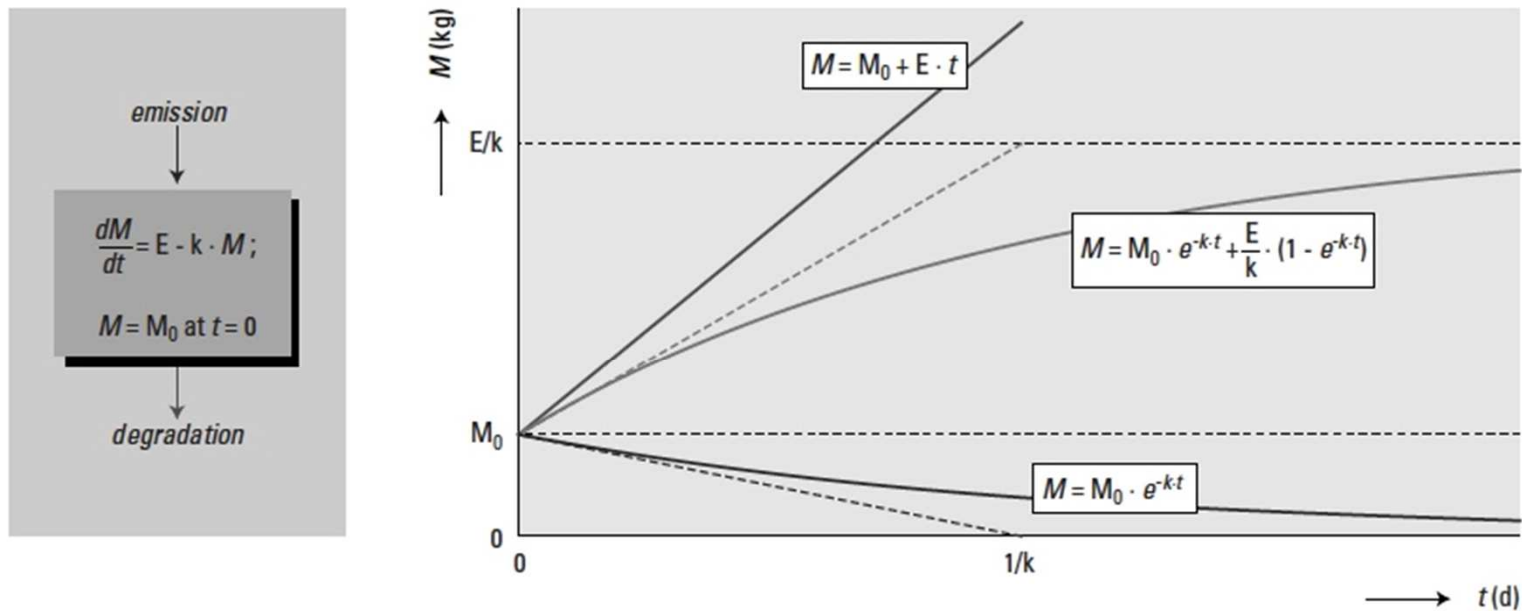


Figure 4.1. Elementary form of a one-compartment mass balance model, showing the differential mass balance equation and its solution for the cases of emission only (red), degradation only (blue) and both (green).

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

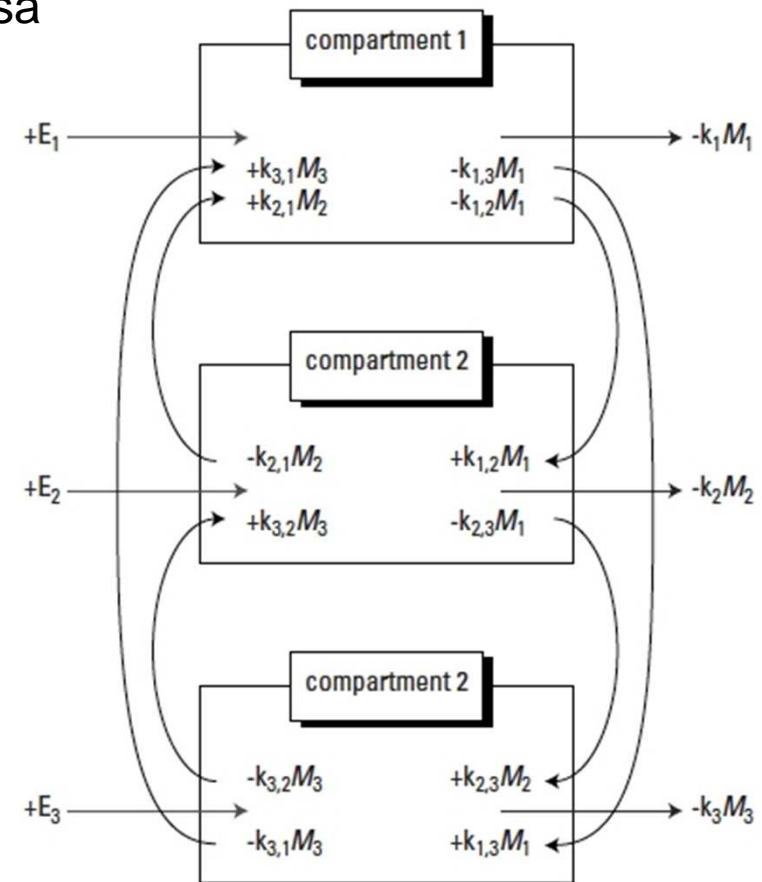


Figure 4.2. Diagram of a three-compartment mass balance model. Intercompartment mass-transfer represents a loss to the source compartment and a gain to the receiving compartment.

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 compartimenti c'è soluzione ottenuta con tecniche numeriche, per determinare il cambiamento della massa nei tre compartimenti nel tempo (qui non descritto).
- Per $t=\infty$ il sistema a tre compartimenti 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 esser 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. 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)

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

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:

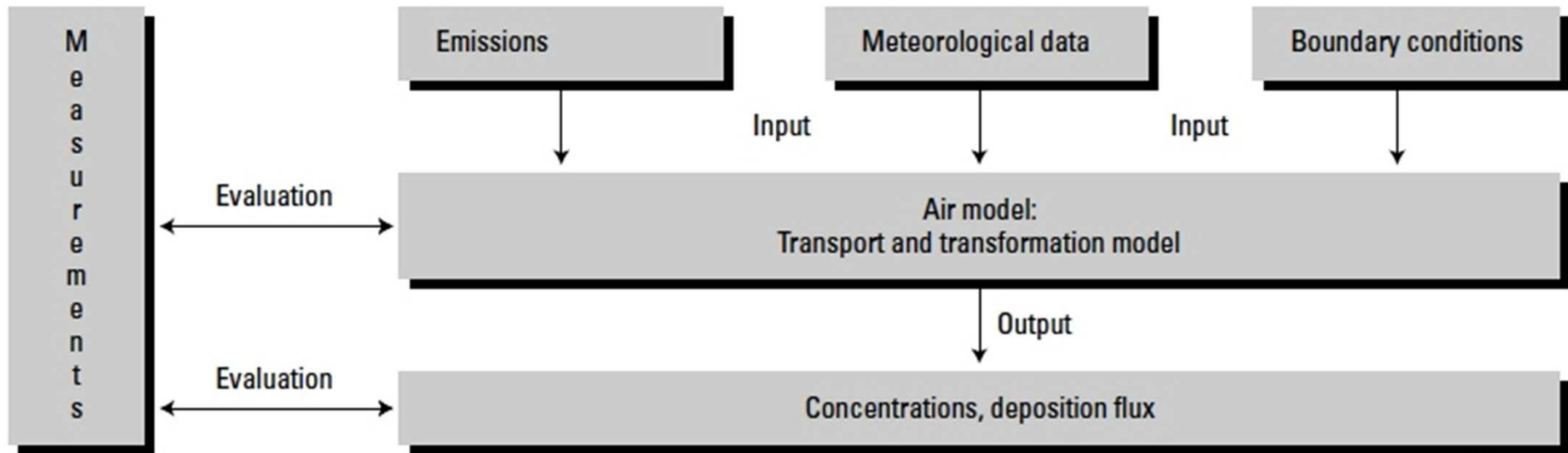


Figure 4.3 General structure of atmospheric models.

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 Lagrangiano e l'approccio Euleriano

- **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 finché arrivano all'area recettrice; l'advezione dell'aria è trattata in modo semplice, per cui non troppo esigenti computazionalmente. (Es. Spray <http://www.aria-net.it/front/IT/codici/files/10.pdf>)
- **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.

(Es. Chimere <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>)

<http://www.arpad.toscana.it/temi-ambientali/aria/modellistica-per-la-qualita-dellaria/linee-guida/apat-lineeguida-modelli-dispersione.pdf>

<http://pselab.chem.polimi.it/wp-content/uploads/2014/03/SDCEDT/Emissione-e-dispersione-di-sostanze-pericolose.pdf>

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

Tra i **modelli** più semplici, quelli a **pennacchio gaussiano** (circa 1936) emissione stazionaria, per una sorgente puntiforme in un flusso turbolento omogeneo e stazionario

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

- 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).

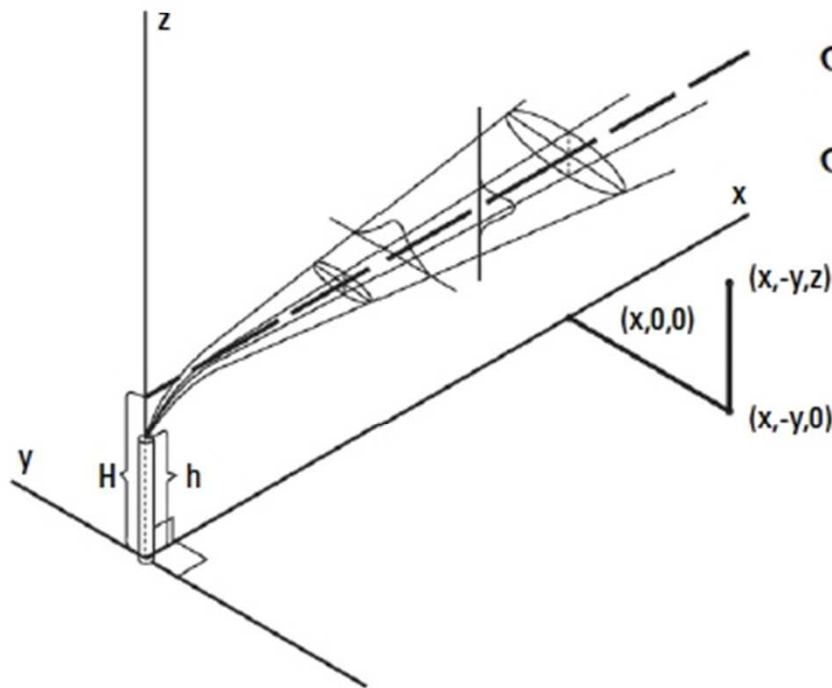


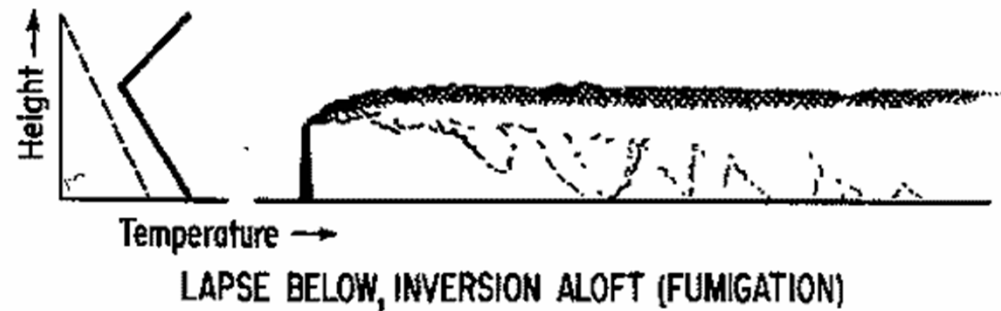
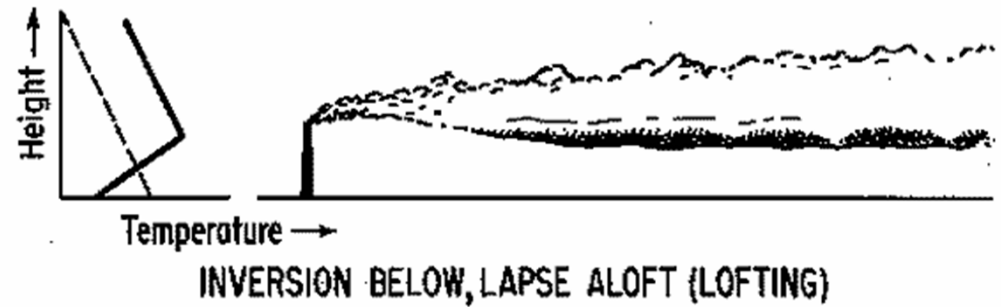
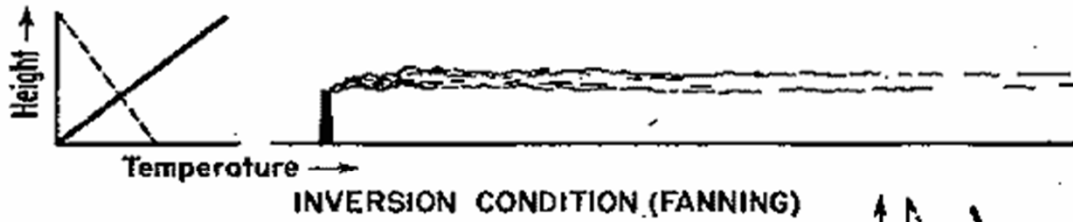
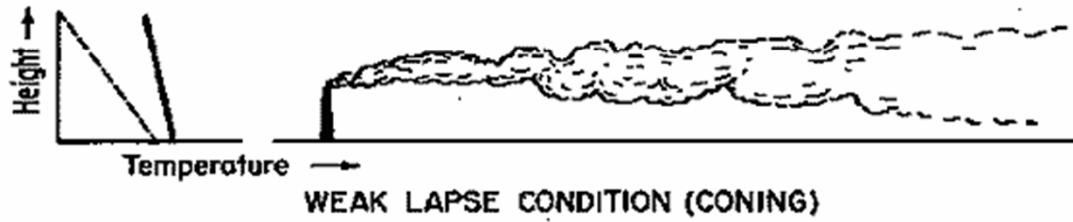
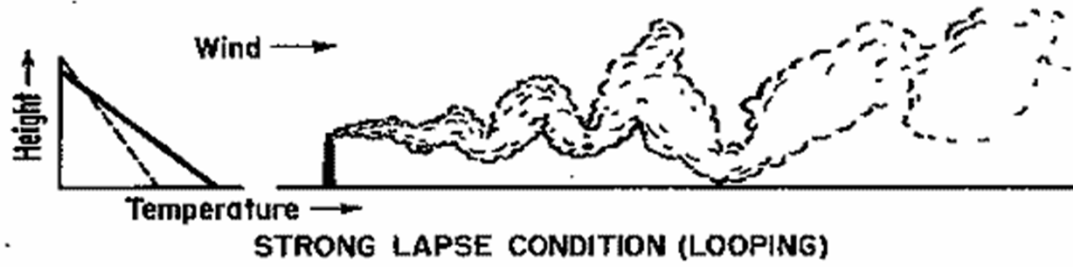
Figure 4.4. Horizontal and vertical Gaussian distributions according to a Gaussian plume model (GPM). From [10].

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



Normale
gradiente di temperatura
 $1^{\circ}\text{C}/100\text{m}$

Tabella 1 – Tipologie di turbolenza (Pasquill, 1961)

Caratteristiche della turbolenza	classe
Molto instabile	A
Leggermente instabile	B
Moderatamente instabile	C
Neutrale	D
Leggermente stabile	E
Moderatamente stabile	F

Tabella 2 – Calcolo dei coefficienti di dispersione σ_y e σ_z (Briggs, 1973) e valori del coefficiente P per la correzione della velocità del vento

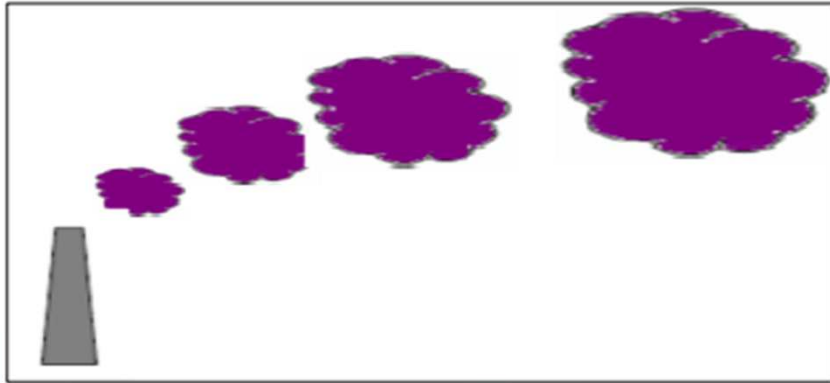
Tipologie turbolenza (Pasquill, 1961)	σ_y	σ_z	P
A	$0.22 \cdot X \cdot (1+0.0001 \cdot X)^{-1/2}$	$0.20 \cdot X$	0.1
B	$0.26 \cdot X \cdot (1+0.0001 \cdot X)^{-1/2}$	$0.12 \cdot X$	0.1
C	$0.11 \cdot X \cdot (1+0.0001 \cdot X)^{-1/2}$	$0.08 \cdot X \cdot (1+0.0002 \cdot X)^{-1/2}$	0.16
D	$0.08 \cdot X \cdot (1+0.0001 \cdot X)^{-1/2}$	$0.06 \cdot X \cdot (1+0.0015 \cdot X)^{-1/2}$	0.16
E	$0.06 \cdot X \cdot (1+0.0001 \cdot X)^{-1/2}$	$0.03 \cdot X \cdot (1+0.0003 \cdot X)^{-1}$	0.3
F	$0.04 \cdot X \cdot (1+0.0001 \cdot X)^{-1/2}$	$0.016 \cdot X \cdot (1+0.0003 \cdot X)^{-1}$	0.3

Ore diurne

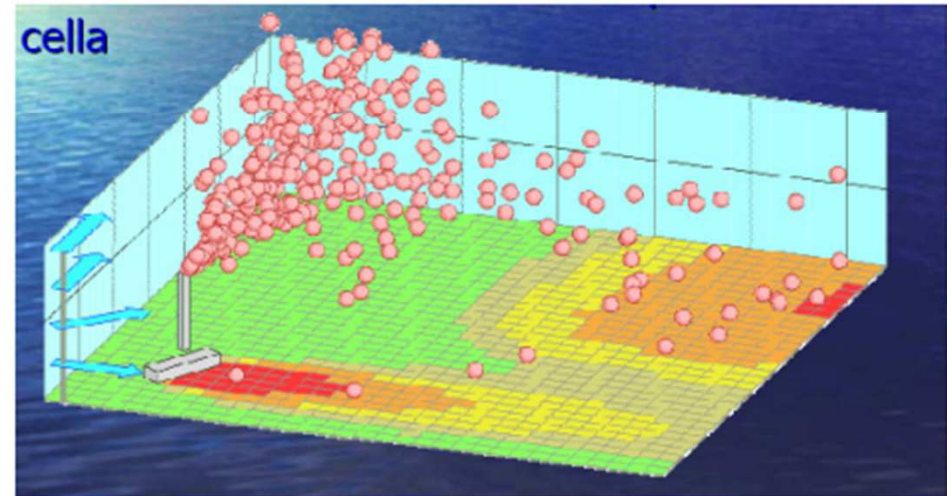
		Velocità del vento (m/s)					
		>2	2-3	3-4	4-5	5-6	>6
Radiazione (kJ/m ² /h)	>2500	A	A	B	B	C	C
	2000-2500	A	B	B	B	C	C
	1500-2000	B	B	B	C	C	D
	1000-1500	B	B	C	C	C	D
	500-1000	C	C	C	D	D	D
	<500	D	D	D	D	D	D

Gaussiano non stazionario a puff

Es. CalPuff <http://www.src.com/>



Lagrangiano a particelle



- è più opportuno applicare Lagrangiano in casi con
 - spiccata orografia (in cui il database orografico standard con passo di 90 m ha una risoluzione insufficiente per descrivere i rilievi)
 - ostacoli molto piccoli e fitti (es. aree industriali o urbane)

http://newweb.riminifiera.it/upload_ist/AllegatiProgrammaEventi/Alice%20Mantovani_835024.pdf

Modelli per l'acqua

RAoC II ed., p.171

Modelli per il suolo

RAoC II ed., p.177