

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

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

2

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:

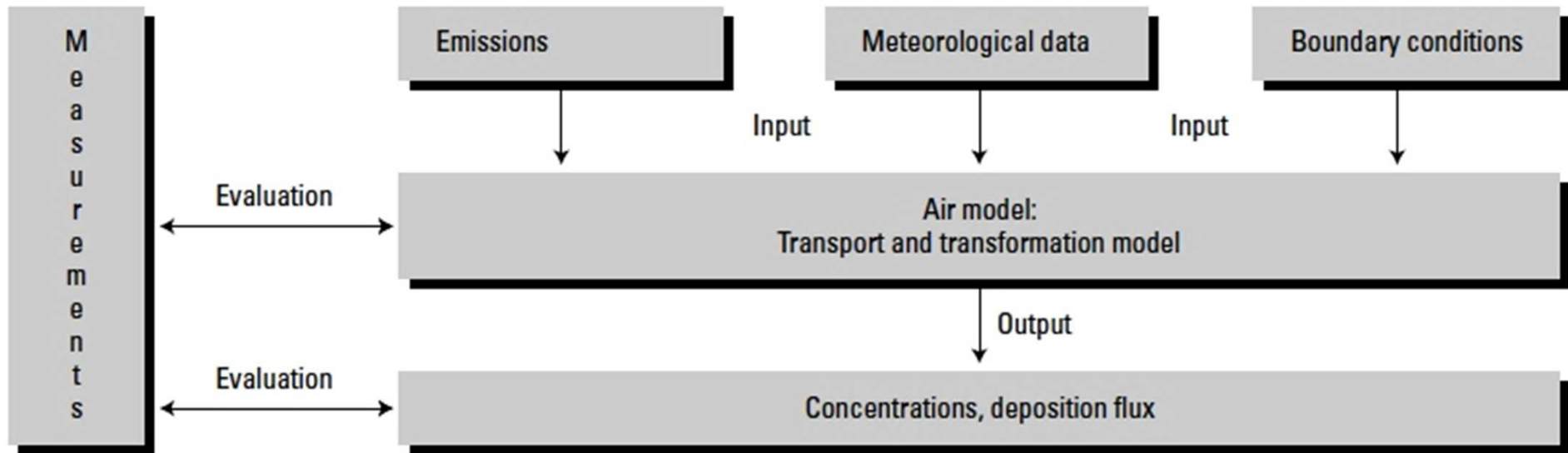


Figure 4.3 General structure of atmospheric models.

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 finchè 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.arp.at.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

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

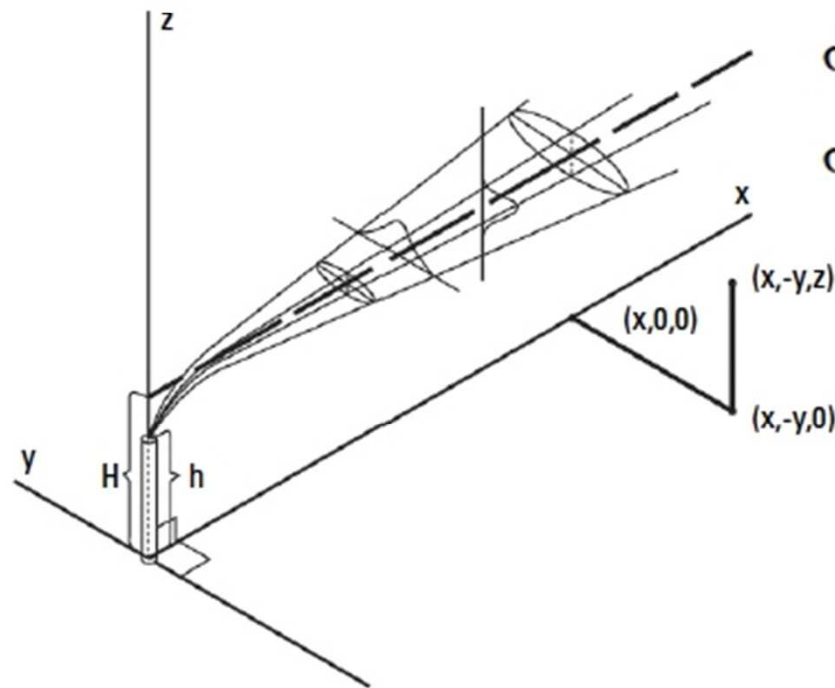
Q = source strength (kg.s^{-1})

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).



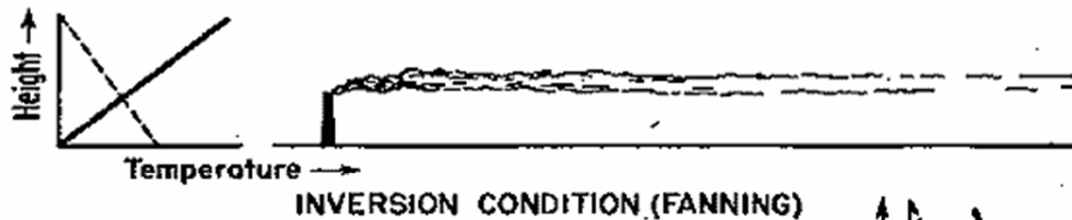
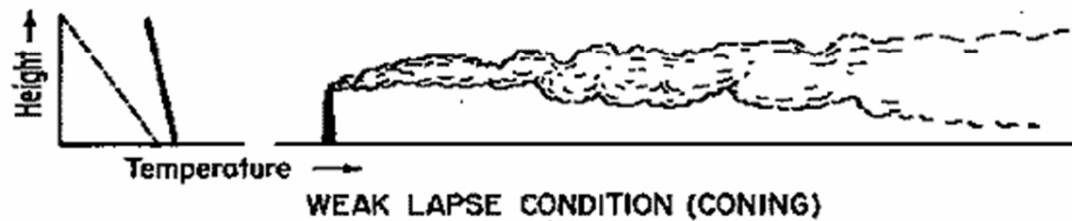
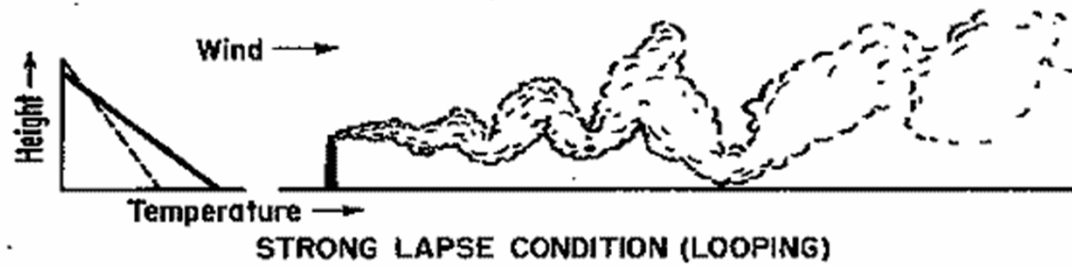
I valori di sigma y e sigma z dipendono dalla distanza dalla sorgente e dalla stabilità atmosferica (determinata secondo “classi di stabilità di Pasquill”)

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

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

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

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



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

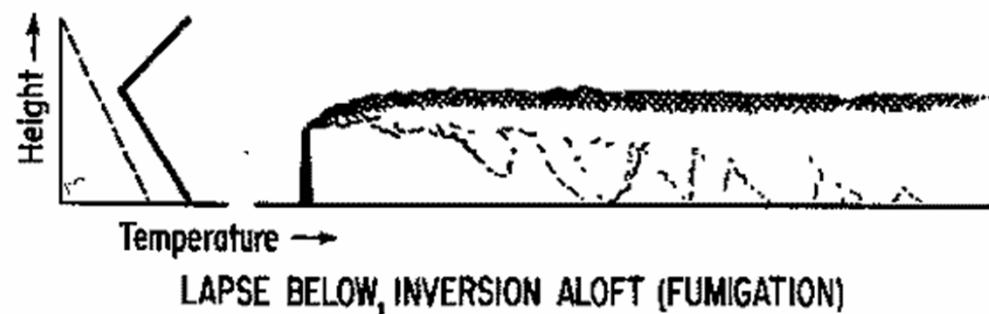
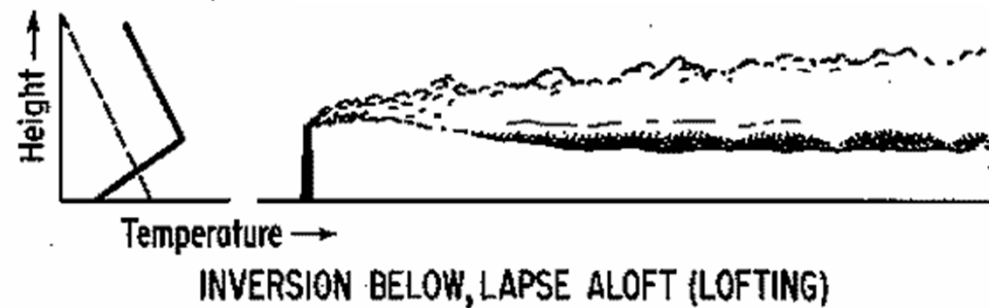


Tabella 1 – Tipologie di turbolenza (Pasquill, 1961)

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

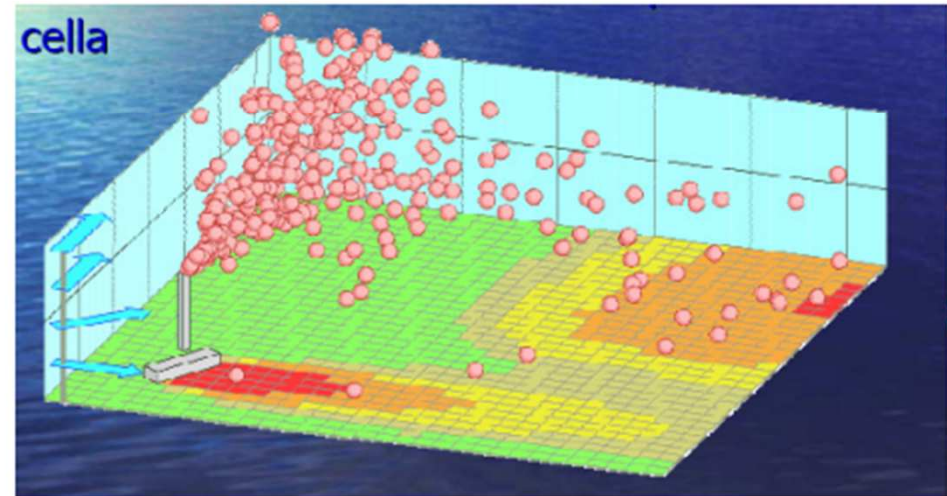
		Velocità del vento (m/s)					
		>2	2-3	3-4	4-5	5-6	>6
Radiazione (kJ/m ² /h)	>2500	A	A	B	B	C	C
	2000-2500	A	B	B	B	C	C
	1500-2000	B	B	B	C	C	D
	1000-1500	B	B	C	C	C	D
	500-1000	C	C	C	D	D	D
	<500	D	D	D	D	D	D

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

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)

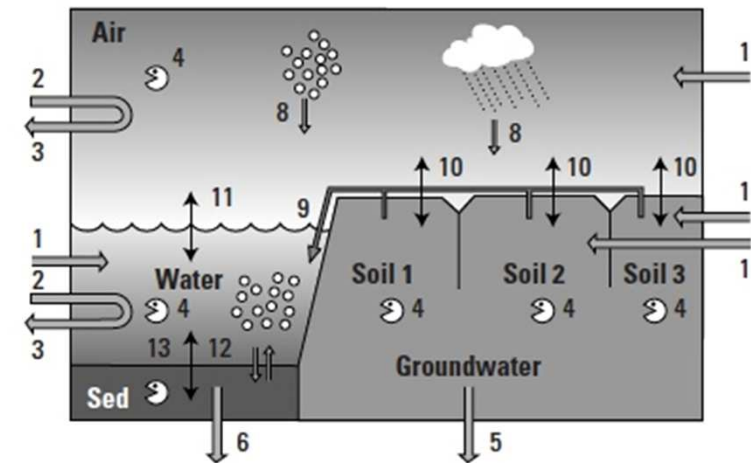


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

http://www.rivm.nl/en/Topics/S/Soil_and_water/SimpleBox

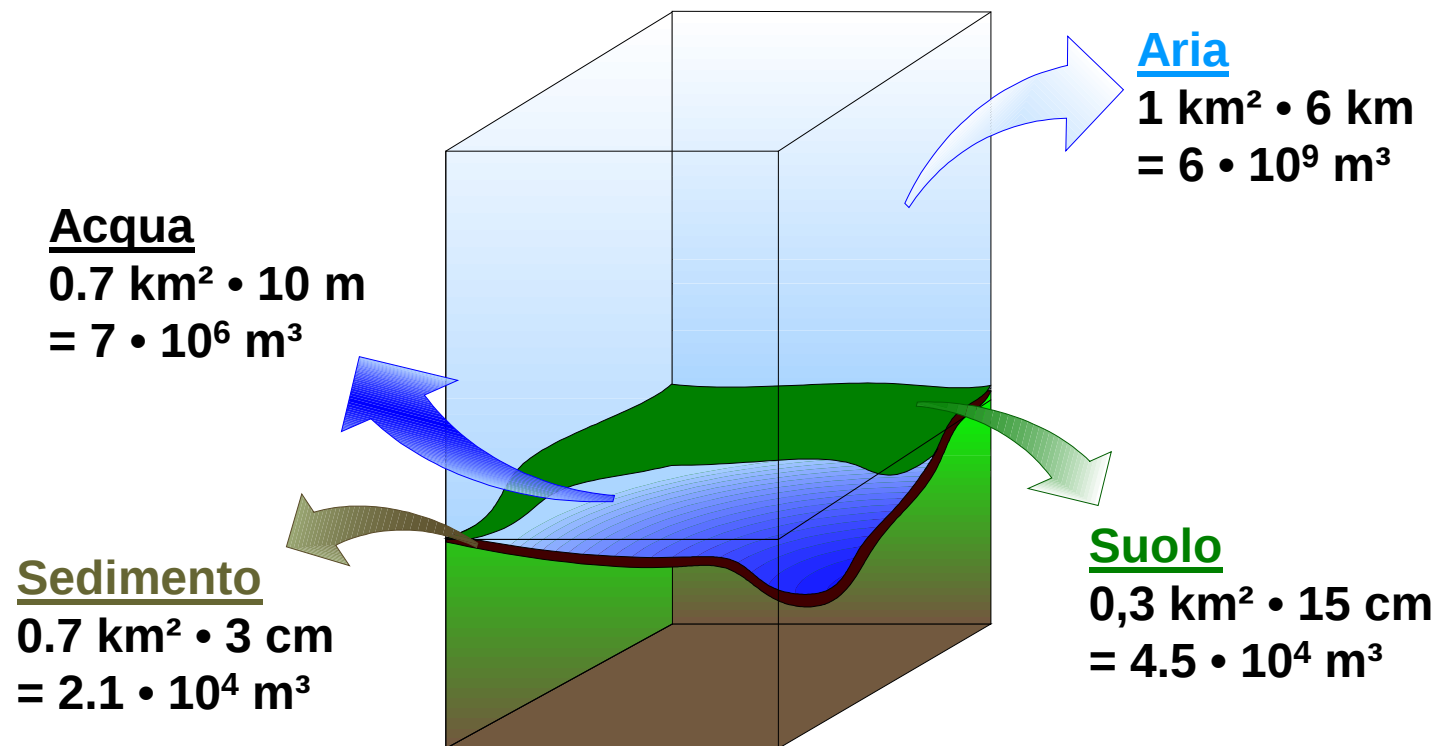
[http://www.rivm.nl/en/Documents_and_publications/Scientific/Reports/2016/januari/SimpleBox_4_0_A_multimedia_mass_balance_model_for evaluating the fate of chemical substances](http://www.rivm.nl/en/Documents_and_publications/Scientific/Reports/2016/januari/SimpleBox_4_0_A_multimedia_mass_balance_model_for_evaluating_the_fate_of_chemical_substances)

<http://reach.sviluppoeconomico.gov.it/scenari-di-esposizione/modelli-previsti-da-echa-e-sistema-dei-descrittori/euses>

«Nano»: ENP

http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=rivmp:303016&type=org&disposition=inline&ns_nc=1

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



caso il sistema impiegato per la simulazione è un'“unità di mondo” in cui i volumi dei vari comparti corrispondono approssimativamente a quelli presenti su un km^2 “medio” della superficie terrestre, secondo i valori riportati nella figura 3.27.

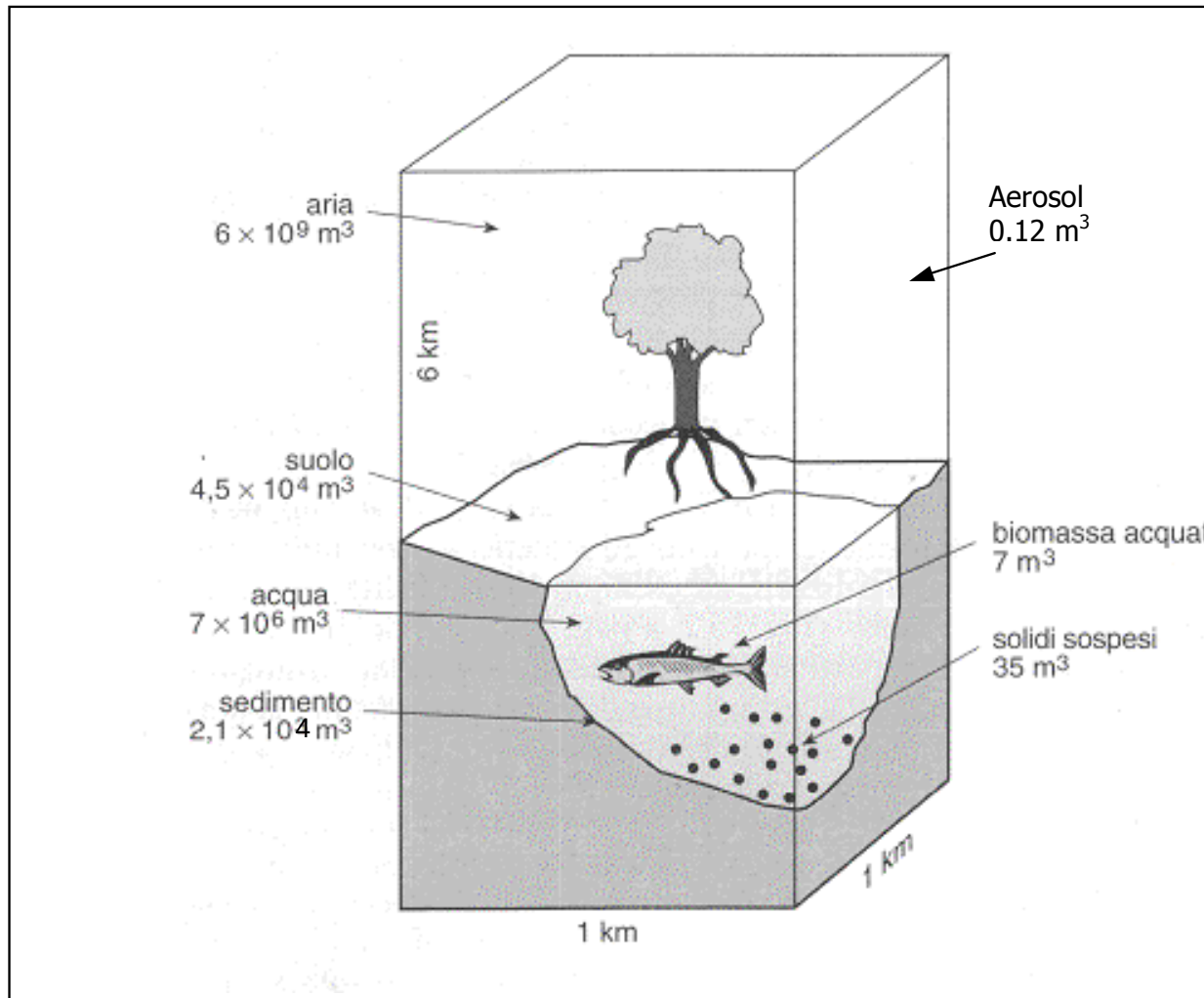


Fig. 3.27 – L'“unità di mondo” considerata per lo studio sulla ripartizione multicompartimentale. Nella figura le dimensioni dei comparti non sono riportate in scala [7]

Classificazione dei modelli

Livello 1: descrive **partizione all'equilibrio di un quantitativo definito 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 intercomparto** realistiche (non equilibrio TD) e **stato stazionario** per tutti i comparti

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

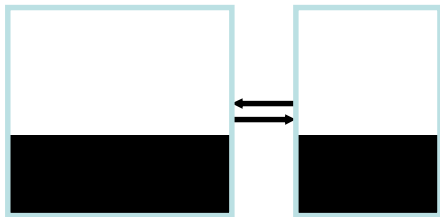
Dati necessari per modelli multicomparto

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	- physicochemical properties - model environment parameters - amount of chemical in the system	- distribution of the chemical between the compartments
II	equilibrium, non-conservative	- Level I + - overall discharge rate - transformation and advection rates in different compartments	- distribution between compartments - environmental lifetime
III	steady-state, non-conservative	- Level II + - compartment specific discharge rates - realistic intermedia transfer rates	more accurate estimation of: - lifetime - chemical quantities - concentrations in different compartments
IV	non-steady-state, non-conservative	- as Level III	- time-dependent concentrations - time to steady-state - clearance time

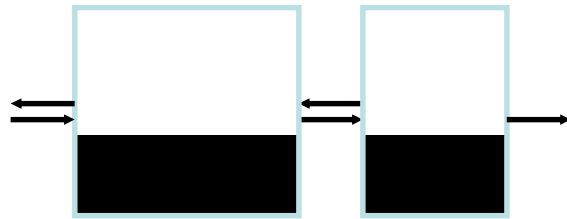
^a Conservative or non-conservative in the sense that degradation of the chemical is (or is not) possible.

Multi media models Level I - IV



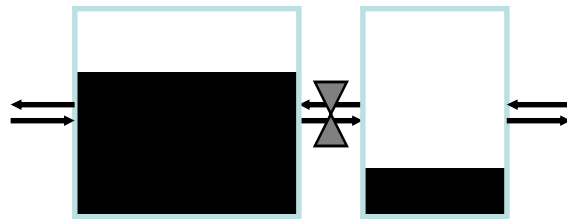
I

Closed system:
phase equilibrium (partition coefficients)



II

Open system:
same as Level I but with advective input and
output and degradation in steady-state



III & IV

Open system:
same as Level II but with interphase
mass transfer $\Rightarrow$ non equilibrium
Level III: steady-state
Level IV: non steady-state

La fugacità

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

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

Per ogni comparto ambientale vale la:

$$C = f \cdot Z \quad \leftarrow$$

dove:

C = concentrazione (moli/m³)

f = fugacità (Pa)

Z = capacità di fugacità (moli/(m³·Pa)).

The fugacity model can then answer relevant questions such as:

- Which phase will a substance tend to migrate towards?
- Which chemicals will leach when applied to soils?
- Will the chemicals be volatile in that soil?
- Will the chemical accumulate in the biotic compartment?

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

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

$$f_1 = f_2$$

$$C_1/Z_1 = C_2/Z_2$$

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

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

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

CAPACITA' DI FUGACITA' (Z, moli / m³ Pa):
rappresenta la potenzialità dell'unità di volume del comparto ambientale di trattenere il composto chimico, o in altri termini, la massima concentrazione potenzialmente trattenuta dall'unità di volume del comparto alla pressione unitaria.

$$C = Z f$$

- * **Comparto aria:** $Z = 1/RT$ $R = 8.31 \text{ Pa m}^3/\text{mol } ^\circ\text{K}$
- * **Comparto acqua:** $Z = 1/H$ $H = \text{cost. di Henry (Pa m}^3/\text{mol)}$
- * **Fasi adsorbenti:** $Z = (k_p d) / H$
 - k_p = coefficiente di ripartizione tra fase solida e acqua,
 - $k_p = C_s/C_w$ (cm³/g o l/kg)
- * **Biota:** $Z = (k_b d) / H$
 - k_b = fattore di bioconcentrazione (adimensionale)
 - $\log k_b = 0.85 \log k_{ow} - 0.7$
 - k_{ow} = coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua



Fugacity : Air Phase

- Defined as :

$$f = y \phi P_T \approx P$$

Where :

- y is the mole fraction of the chemical in the air phase
- Φ is the dimensionless fugacity coefficient which accounts for non-ideal behaviour
- P_T is the total pressure (Pa)
- P is the partial pressure of the chemical in the air phase

- Concentration and Fugacity :

$$C_1 = n / V = P / (RT) = f / (RT) = f Z_1$$

Where :

- n is the number of moles of the chemical in a given volume V (mol)
- V is the given volume (m^3)
- R is the gas constant ($8.312 \text{ (Pa m}^3\text{)/(mole K)}$)
- T is the absolute temperature (K)
- Z_1 is the fugacity capacity ($=1/(RT)$)



Fugacity : Water Phase

- Defined as :

$$f = x \gamma P^S$$

Where :

- x is the mole fraction
- y is the activity coefficient in the Raoult's law convention
- P^S is the saturation vapor pressure of pure liquid chemical at the system temperature (Pa)
- Concentration and Fugacity : $C_2 = x / v_w = f / (v_w \gamma P^S) = f / H = f Z_2$
- Where :
 - v_w is the molar volume of solution (water, $1.8 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mole}$)
 - H is the Henry's law constant for the chemical ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mole}$)
 - Z_2 is the water fugacity capacity for each chemical ($=1/H$)
 - C_2 is the concentration in aqueous solution (moles/m^3)



Fugacity : Soil Phase

- Defined as :

$$C_s = K_d C_2$$

- Where :

- C_s is the sorbed concentration (moles/kg soil or sediment)
- C_2 is the aqueous concentration (moles/L solution)
- K_d is the equilibrium distribution coefficient (L solution/kg solids)

- Distribution coefficient related to organic content:

$$K_{OC} = K_d / \phi_3$$

- Concentration and Fugacity :

$$\rho_3 C_s = [1/H] K_{OC} \phi_3 \rho_3 f / 1000 = Z_3 f$$

- Where :

- ρ_3 is the phase density (kg solid/m³ solid)
- Φ_3 is the mass fraction of organic carbon in the soil phase (g organic carbon/g soil solids)
- K_{oc} is the organic carbon-based distribution coefficient (L/kg)
- Z_3 is the fugacity capacity



Fugacity Capacities for Compartments and Phases in the Environment

<i>Environmental Phases</i>	<i>Phase Densities (kg/m³)</i>
Air Phase	$Z_1=1/RT$ 1.2
Water Phase	$Z_2=1/H$ 1,000
Soil Phase	$Z_3=(1/H)K_{OC}\Phi_3\rho_3/1000$ 2,400
Sediment Phase	$Z_4=(1/H)K_{OC}\Phi_4\rho_4/1000$ 2,400
Suspended Sediment Phase	$Z_5=(1/H)K_{OC}\Phi_5\rho_5/1000$ 2,400
Fish Phase	$Z_6=(1/H)0.048\rho_6K_{OW}$ 1,000
Aerosol Phase	$Z_7=(1/RT)6\times 10^6/P_L^S$
Where	R =Gas constant (8.314Pa*m ³ /mole*K) T = Absolute Temperatura (K) H =Henry's Law constant (Pa*m ³ /mole) K_{OC} =Organic-carbon partition coefficient (=0.41 K_{OW}) K_{OW} =Octanol-water partition coefficient ρ_i =phase density for phase i (kg/m ³) Φ_i =Mass fraction of organic carbon in phase i (g/g)
<i>Environmental Compartments</i>	
Air compartment (1)	$Z_{C1}=Z_1+2\times 10^{-11}Z_7$ (Approximately 30 µg/m ³ aerosols)
Water compartment (2)	$Z_{C2}=Z_2+5\times 10^{-6}Z_5+10^{-6}Z_6$ (5 ppm solids, 1 ppm fish by vol.)
Solid compartment (3)	$Z_{C3}=0.2Z_1+0.3Z_2+0.5Z_3$ (20% air, 30% water, 50% solids)
Sediment compartment (4)	$Z_{C4}=0.8Z_2+0.2Z_4$ (80% water, 20% solids)

Note: For solid aerosols $P_L^S=P_L^S/\exp\{6.79(1-T_M/T)\}$ where T_M is the melting point (K). Adapted from Mackay et. Al. (1992).

The fugacity model can then answer relevant questions such as:

- Which phase will a substance tend to migrate towards?
- Which pesticides will leach when applied to soils?
- Will the pesticides be volatile in that soil?
- Will the chemical accumulate in the biotic compartment?

Dati necessari per modelli multicomparto

Table 4.4. Typical data requirements for multimedia models.

Essential model input data	Supporting substance properties
Henry's law constant	Molecular weight
Sediment-water partition coefficient	Water solubility
Soil-water partition coefficient	Octanol-water partition coefficient
	Vapour pressure
Half-life air	(Estimated) constant OH-radical attack
Half-life water	Readily biodegradable (yes/no)
Half-life sediment	
Half-life soil	

Se non sono disponibili dati sperimentali per coeff. di partizione o velocità di degradazione

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

EPISUITE

- **KOWWIN™**: Estimates the log octanol-water partition coefficient, $\log K_{OW}$, of chemicals using an atom/fragment contribution method.
- **AOPWIN™**: Estimates the gas-phase reaction rate for the reaction between the most prevalent atmospheric oxidant, hydroxyl radicals, and a chemical. Gas-phase ozone radical reaction rates are also estimated for olefins and acetylenes. In addition, AOPWIN™ informs the user if nitrate radical reaction will be important. Atmospheric half-lives for each chemical are automatically calculated using assumed average hydroxyl radical and ozone concentrations.
- **HENRYWIN™**: Calculates the Henry's Law constant (air/water partition coefficient) using both the group contribution and the bond contribution methods.
- **MPBPWIN™**: Melting point, boiling point, and vapor pressure of organic chemicals are estimated using a combination of techniques. Included is the subcooled liquid vapor pressure, which is the vapor pressure a solid would have if it were liquid at room temperature. It is important in fate modeling.
- **BIOWIN™**: Estimates aerobic and anaerobic biodegradability of organic chemicals using 7 different models. Two of these are the original Biodegradation Probability Program (BPP™). The seventh and newest model estimates anaerobic biodegradation potential.
- **BioHCwin**: Estimates biodegradation half-life for compounds containing only carbon and hydrogen (i.e. hydrocarbons).
- **KOCWIN™**: Formerly called PCKOCWIN™, this program estimates the organic carbon-normalized sorption coefficient for soil and sediment; i.e. K_{OC} . K_{OC} is estimated using two different models: the Sabljic molecular connectivity method with improved correction factors; and the traditional method based on $\log K_{OW}$.
- **WSKOWWIN™**: Estimates an octanol-water partition coefficient using the KOWWIN™ program, then estimates a chemical's water solubility from this value and applicable correction factors if any.
- **WATERNT™**: Estimates water solubility directly using a "fragment constant" method similar to that used in the KOWWIN™ program.
- **BCFBAF™**: Formerly called BCFWIN™, this program estimates fish bioconcentration factor and its logarithm using two different methods. The first is the traditional regression based on $\log K_{OW}$ plus any applicable correction factors, and is analogous to the WSKOWWIN™ method. The second is the Arnot-Gobas method, which calculates BCF from mechanistic first principles. BCFBAF also incorporates prediction of apparent metabolism half-life in fish, and estimates BCF and BAF for three trophic levels.
- **HYDROWIN™**: Estimates aqueous hydrolysis rate constants and half-lives for the following chemical classes: esters, carbamates, epoxides, halomethanes, selected alkyl halides, and phosphorus esters. Estimates rate constants for acid- and base-catalyzed hydrolysis, but with the exception of phosphorus esters, not neutral hydrolysis. In addition, HYDROWIN™ identifies a variety of chemical structure classes for which hydrolysis may be significant (e.g. carbamates) and gives relevant experimental data.
- **KOAWIN**: Estimates K_{OA} , the octanol/air partition coefficient, using the ratio of the octanol/water partition coefficient (K_{OW}) from KOWWIN™ and the dimensionless Henry's Law constant (K_{AW}) from HENRYWIN™. K_{OA} has multiple uses in chemical assessment.
- **AEROWIN™**: Estimates the fraction of airborne substance sorbed to airborne particulates, i.e. the parameter ϕ (ϕ), using three different methods. AEROWIN™ results are also displayed with AOPWIN™ output as an aid in interpretation of the latter.
- **WVOLWIN™**: Estimates the rate of volatilization of a chemical from rivers and lakes; and calculates the half-life for these two processes from their rates. The model makes certain default assumptions with respect to water body depth, wind velocity, etc.
- **STPWIN™**: Using several outputs from EPI Suite™, this program predicts the removal of a chemical in a typical activated sludge-based sewage treatment plant. Values are given for total removal and three processes that may contribute to removal: biodegradation, sorption to sludge, and air stripping. The program assumes a standard system design and set of default operating conditions.
- **LEV3EPI™**: This program contains a level III multimedia fugacity model and predicts partitioning of chemicals among air, soil, sediment, and water under steady state conditions for a default model "environment". Some (but not all) system default values can be changed by the user.
- **ECOSAR™** Version 1.11 (Sept 2012): The Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) Class Program estimates the aquatic toxicity of industrial chemicals. The program estimates acute (short-term) toxicity and chronic (long-term or delayed) toxicity to aquatic organisms to

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

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

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

$$Q_T = f \sum Z_i V_i$$

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

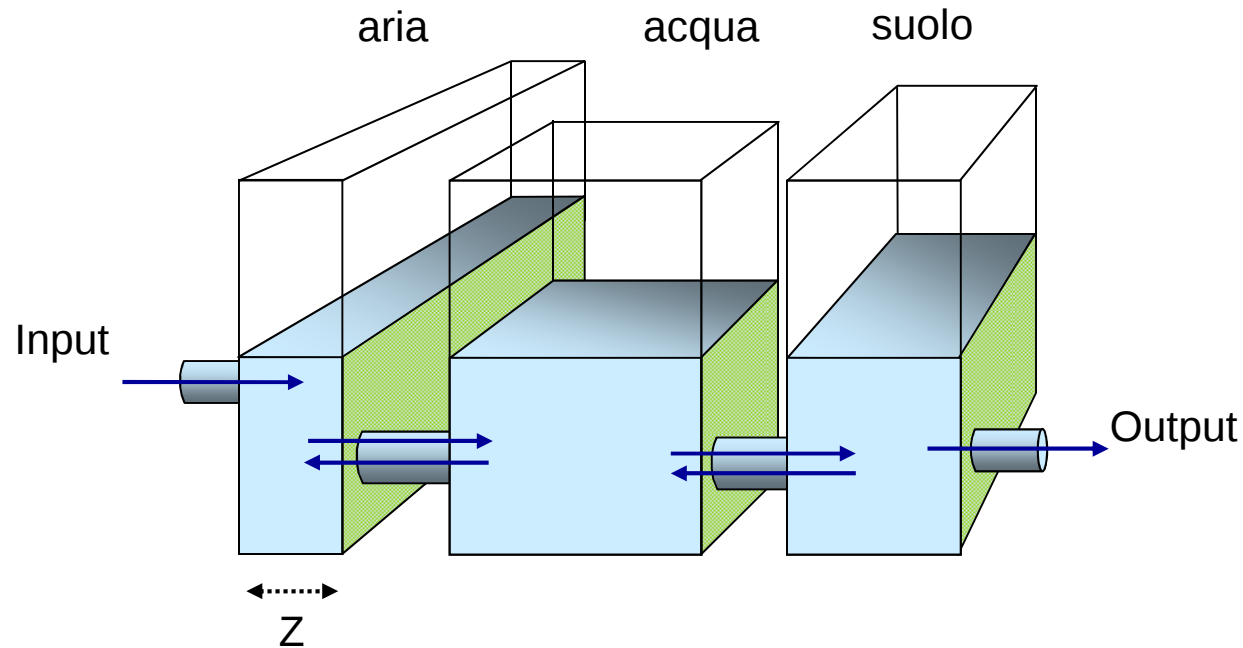
In un determinato sistema i volumi dei singoli comparti sono noti e le Z_i sono calcolabili. Quindi si può calcolare f in condizioni di equilibrio.

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

$$Q_i = f V_i Z_i$$

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

Illustrazione di modelli Livello I e II



f = fugacità
 Z = capacità di fugacità
 V = volume

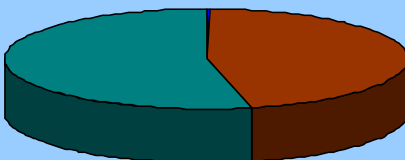
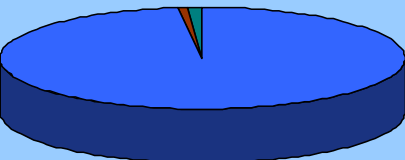
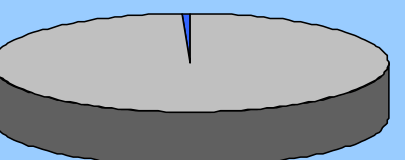
$$C = f \cdot Z$$
$$M = C \cdot V = f \cdot Z \cdot V$$

Livello I: no input nè output

Livello II: con input e output

Modelli Multi-media

Esempio di calcolo Livello I (Unità di Mondo)

	2,3,7,8 - TCDD	LAS	BENZENE
<i>MW</i> [g/mol]	322	348	78
$\log K_{ow}$ [-]	6,8	2,0	2,1
<i>VP</i> [Pa] (25°C)	2,0E-07	0	12.700
<i>WS</i> [mg/l] (25°C)	1,9E-05	1.100	1.760
results [%]			

■ Sedimento

■ Suolo

■ Acqua

■ Aria

Sodium dodecylbenzenesulfonate (linear alkylbenzene sulfonate or LAS)

Emissioni regionali e modello di distribuzione

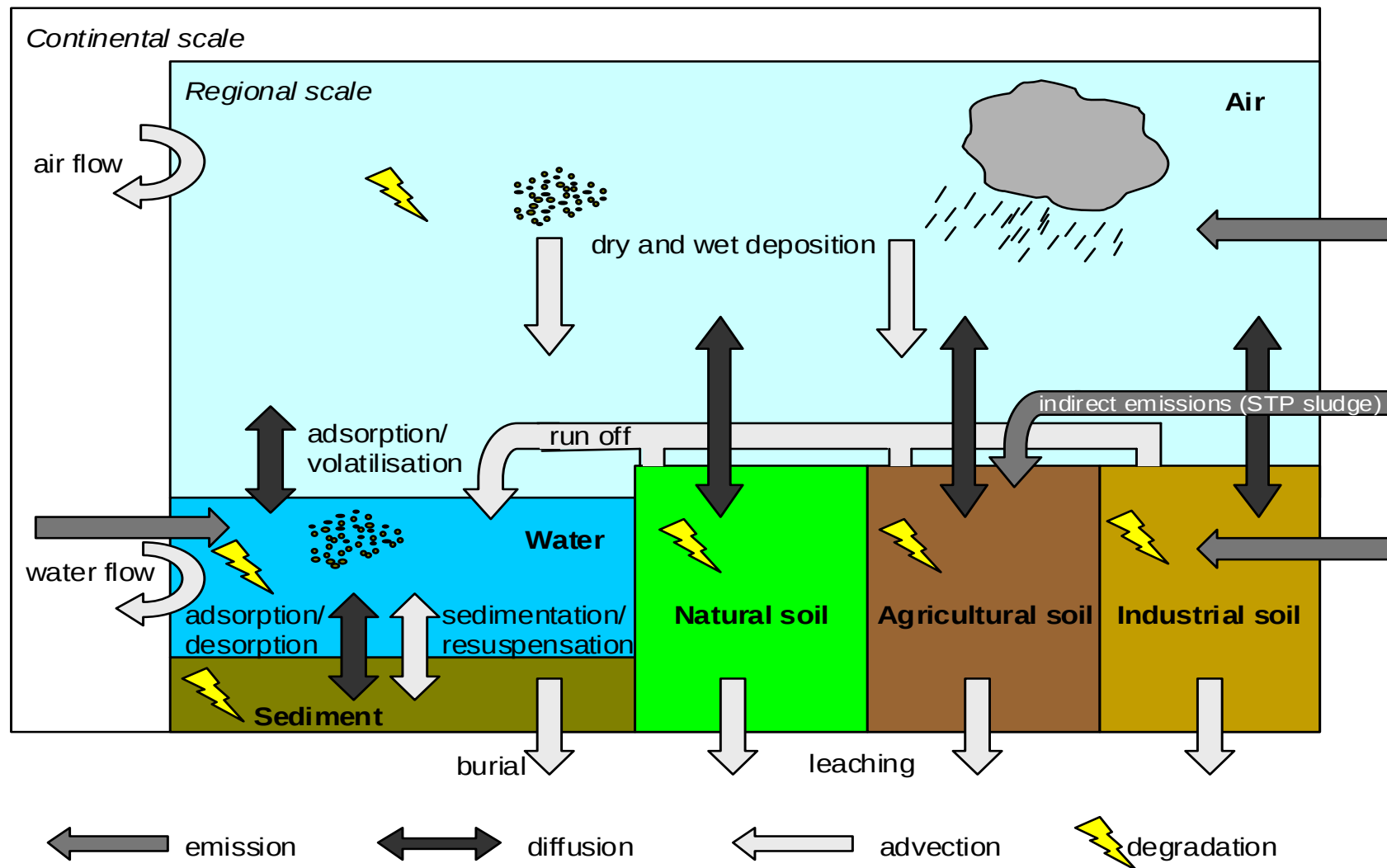
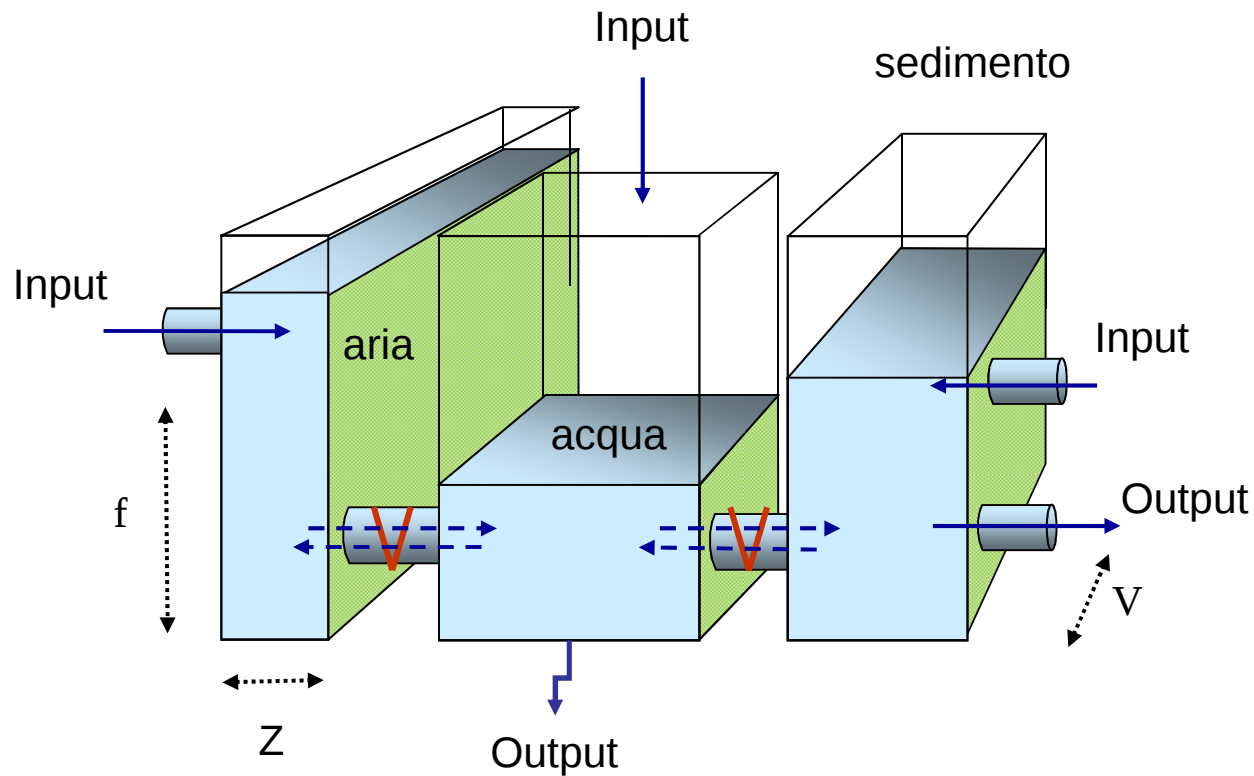


Illustrazione del Livello III ⁺



f = fugacità
 Z = capacità di fugacità
 V = volume

V = valvola (== resistenza)

APPLICAZIONI E LIMITAZIONI

Utilità nel determinare quanto è rilevante la partizione tra comparti

Se non c'è trasferimento significativo in comparti secondari, allora ci si può focalizzare sul comparto primario.

Il trasferimento tra comparti spesso è lento e **diventa significativo usualmente in lunghi periodi di tempo, se la scala spaziale** considerata è grande e i fenomeni degradativi non sono rapidi: valutazioni dell'esposizione per scala **regionale** (10^4 , 10^5 km² - FVG 7858 km² Pianura Padana 47000 km²) **o più grande**. Calcolo delle PEC per specie chimiche con pattern di rilascio molto diffusi.

Modelli **multimedia Livello III utilizzati nel RA di specie esistenti e nuove nell' UE**. I risultati dei modelli regionali possono essere impiegati come input per modelli locali: se si definisce che le concentrazioni in aria e acqua in ingresso dall'esterno (**conc. al contorno**) del sistema modellato siano zero, le concentrazioni possono essere pesantemente sottostimate.

Uno dei processi chiave è la partizione tra acqua e fasi solide; i modelli di Mackay stimano questa partizione a partire dal coeff. di partizione Kow; questi modelli son quindi particolarmente utili per specie chimiche per le quali il Kow può esser accuratamente misurato o stimato (RAoC 9.3.1); **attenzione ad applicarli a specie ionizzabili, tensioattivi, polimeri e composti inorganici**. Lo si può fare con adattamenti (es. Mackay & Diamond, 1989: es. Pb) o inserendo dati specifici e saltando routine di stima standard (es. Cd. Vedi di seguito)

APPLICAZIONI E LIMITAZIONI (...continua)

La rappresentazione dell'ambiente come un unità di mondo o unità di regione, costituita da “scatole” omogenee è un'ovvia e rilevante semplificazione, che costituisce un punto di debolezza, ma anche di forza. Le **concentrazioni calcolate devono essere interpretate come medie pesate spazialmente** di concentrazioni attese nel mondo reale. L'approssimazione diviene molto rilevante su scala globale, per cui il modello SimpleBox ha introdotto il **concetto di “annidamento” o “*nesting*”**:

Modelli annidati:

es. continentale nel globale

Il modello EUSES si focalizza sulla scala Regionale.

Validazioni:

Mackay, Paterson et alii, 1985

Cowan et alii, 1995

Berding & Matties, 2002

Sweetman et alii, 2009

Yuan, 2012

http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=16873#.U2Cqna1_seA

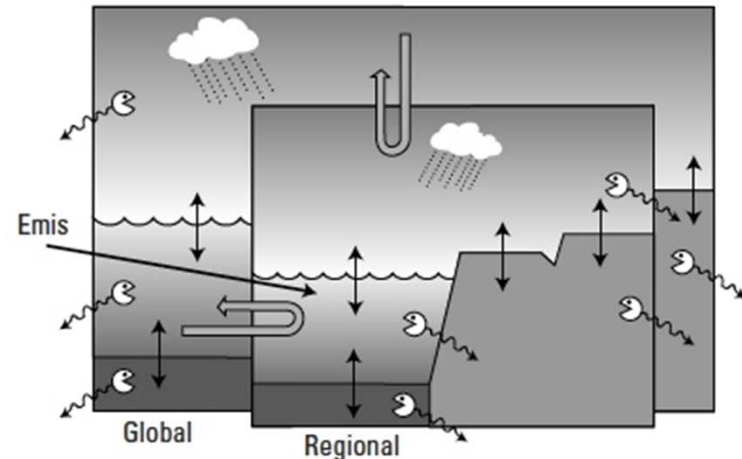


Figure 4.12. Concept of “nested” multimedia modelling. From

Search	Alerts	Lists		My Scopus
--------	--------	-------	--	-----------

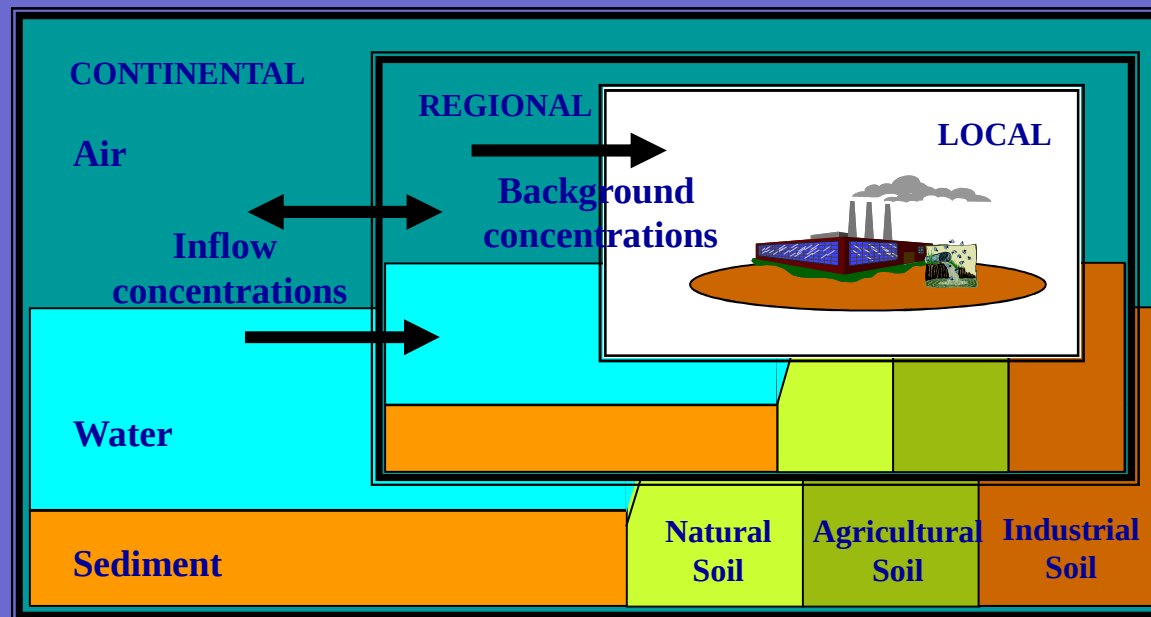
TITLE-ABS-KEY (multimedia environmental) [Edit](#) [Save](#) [Set alert](#) [Set feed](#)

1,868 document results [View secondary documents](#) | [View 123 patent results](#) | [Analyze search results](#)

Sort on: [Date](#) [Cited by](#) [Relevance](#) [...](#)

Search within results...	Export	Download	View citation overview	View Cited by	Add to List	More...	Show all abstracts
Refine Limit to Exclude							
Year ☐ 2016 (21) ☐ 2015 (100) ☐ 2014 (132) ☐ 2013 (108) ☐ 2012 (113)							
Author Name ☐ Scheringer, M. (57) ☐ Mackay, D. (49) ☐ Hungerbühler, K. (46) ☐ MacLeod, M. (29) ☐ McKone, T.E. (28)							
Subject Area ☐ Environmental (785)							
☐ Distribution of legacy and emerging semivolatile organic compounds in five indoor matrices in a residential environment OVID LinkSolver View at Publisher							
				Melymuk, L., Bohlin-Nizzetto, P., Vojta, Š., (...), Přibylková, P., Klánová, J.	2016 Chemosphere	0	
☐ What determines PCB concentrations in soils in rural and urban areas? Insights from a multi-media fate model for Switzerland as a case study OVID LinkSolver View at Publisher							
				Glüge, J., Bogdal, C., Scheringer, M., Hungerbühler, K.	2016 Science of the Total Environment	0	
☐ Environmental behaviors and potential ecological risks of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn) in multimedia in an oilfield in China OVID LinkSolver View at Publisher							
				Hu, Y., Wang, D., Li, Y.	2016 Environmental Science and Pollution Research	0	
					Article in Press		
☐ Multimedia exposures to arsenic and lead for children near an inactive mine tailings and smelter site OVID LinkSolver View at Publisher							
				Loh, M.M., Sugeng, A., Lothrop, N., (...), Lu, Z., Beamer, P.I.	2016 Environmental Research	0	
☐ Spatial variability versus parameter uncertainty in freshwater fate and exposure factors of chemicals OVID LinkSolver View at Publisher							
				Nijhof, C.O.P., Huijbregts, M.A.J., Golsteijn, L., van Zelm, R.	2016 Chemosphere	0	

Exposure assessment: PECs estimation



LOCAL:

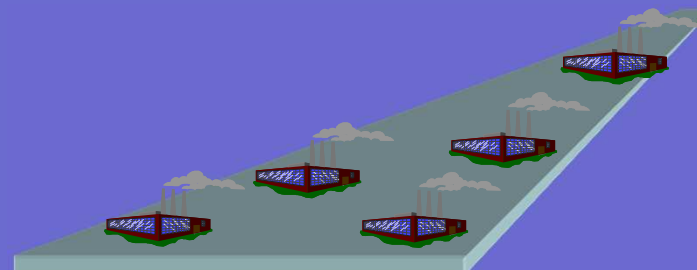
- Direct area of influence: 100 mts from the source

REGIONAL:

- Area of 200 x 200 Km
- 20 m. inhabitants
- 10% European production
- Average environmental characteristics

CONTINENTAL:

- Higher magnitudes



Modelli

Canada

<http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/models/models.html>

«the Original MacKay»

Paesi Bassi

<http://www.bio.vu.nl/thb/ncem/>

<http://www.ru.nl/environmentalscience/research/themes-0/risk-assessment/eutgdsheet/> EUTGDSheet - SimpleBox

CalTox <https://www.dtsc.ca.gov/AssessingRisk/caltoc.cfm> / spreadsheet model that relates the concentration of a chemical in soil to the risk of an adverse health effect for a person living or working on or near the contaminated soil

ChemCAN

<http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/models/CC600.html>

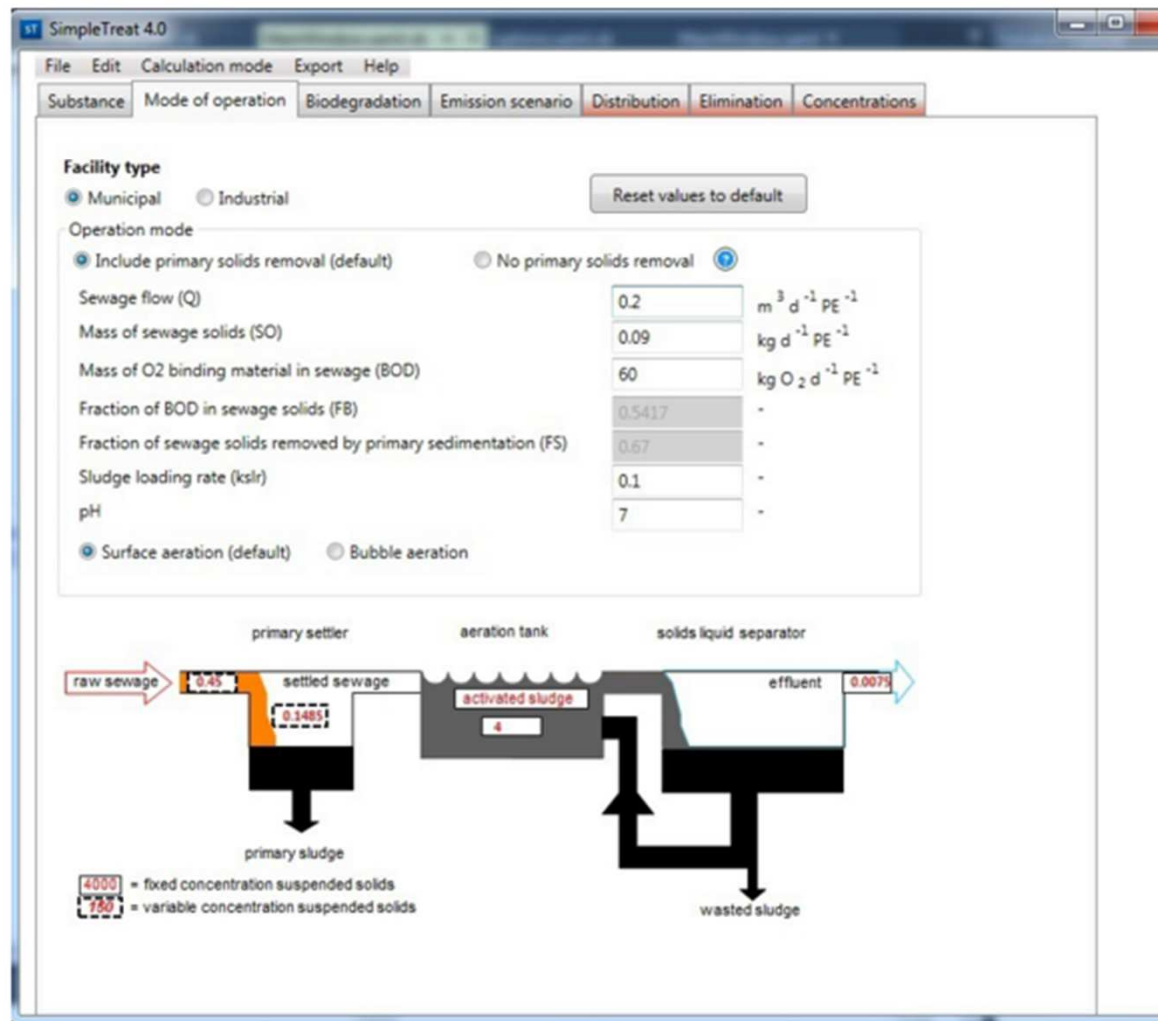
MSCE POP <http://www.msceast.org/index.php/msc-pop>

Etc.

Molto simili; varia quanti comparti trattano e come trattano subcomparti

In this topic

- > SimpleBox
- > SimpleTreat



Box 4.5. How to handle compartments in a multimedia model

Air

Air is a bulk compartment, consisting of a gas phase, an aerosol phase and a rainwater phase. The concentration of substances in air is influenced by air flow (wind), evaporation from water and soil, wet and dry deposition, and degradation.

Water

In the earlier Mackay models, the various physical states of chemicals in water (dissolved, sorbed to suspended matter and biota) were often modelled as distinct compartments. More recent models, such as SimpleBox/EUSES treat water as a bulk compartment, in which the phases (including colloidal material or the "third phase") are in true equilibrium. The presence of suspended matter and biota influences the fate of chemicals in a very similar way to aerosols and rainwater in the atmosphere. These phases bind the chemical, thus preventing it from taking part in mass-transfer and degradation processes in the water phase. Suspended matter acts as a physical carrier to the chemical in exchange across the sediment-water interface.

Suspended matter

Suspended matter refers to all abiotic colloidal or macromolecular materials (debris of organisms, humic material, dissolved organic matter, third phase, etc.) that are not truly dissolved. Treatment of suspended matter as a separate compartment has the advantage that the material balance for the suspended matter compartment, which may be important for the fate of chemicals that tend to partition into this phase, is explicitly considered. Factors influencing the amount of suspended matter are "import" and "export" to water. Suspended matter may also be produced in the system itself, by growth of small aquatic organisms (bacteria, algae). Sewage treatment plant effluent is another source of suspended matter. Finally, there is a continuous exchange of particles across the sediment-water interface through sedimentation and resuspension. The balance of these suspended matter mass flows determines the magnitude and direction of the particle exchange between sediment and water, and thus the mass flow of the chemical associated with the particles.

Biota

Biota refers to all living organisms in water, from bacteria to mammals. The biomass content of water is usually low in comparison to the mass of other forms of suspended matter. As a result, biota usually play an insignificant role with regard to the overall fate of chemicals.

Sediment

Sediment is usually treated as a bulk compartment, consisting of a water phase and a solid phase. Equilibrium between these two phases is assumed. If the sedimentation of particles from the water column is greater than the resuspension (net sedimentation), this top layer is continuously being refreshed.

Soil

Soil is the most stationary and, as a result, the most spatially inhomogeneous of all environmental compartments. There are many different soil types and uses. The fate of chemicals happens to be determined largely by soil properties that greatly vary (e.g. porosity, water content, organic matter content). Soil use is also a factor in determining whether it may be directly loaded with a chemical. One soil compartment is not sufficient to reflect the role of soil in the multimedia fate of chemicals. Therefore, different types of soil can be specified, e.g. natural soil, agricultural soil and soil used industrially. This differentiation of the soil compartment into subcompartments makes it possible to identify the effects of individual emissions to soil. Usually only the topsoil layer is considered. This layer is assumed to be homogeneous in the sense that the concentration of a chemical does not vary with depth. It is assumed that soil can be treated as bulk compartments, consisting of a gas phase, a water phase and a solid phase. The different soil phases can be assumed to be in equilibrium at all times.

Calcolo delle concentrazioni di esposizione RAoC II Ed. p.184

1,1,1- tricloroetano

1aR,2R,2aS,3S,6R,6aR,7S,7aS)-3,4,5,6,9,9-hexachloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahydro-2,7:3,6-dimethanonaphtho[2,3-b]oxirene

Cadmio

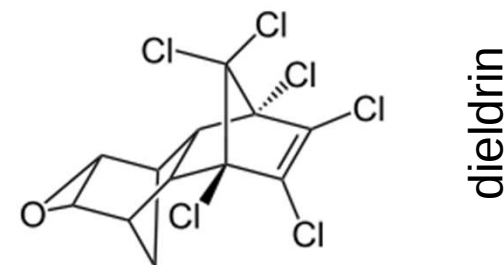


Table 4.5. Parameters used for steady-state calculations with SimpleBox.

Parameter	Value in SimpleBox	Parameter	Value in SimpleBox
Area of the system	3.8x10 ⁴ km ²	organic carbon content in suspended matter	0.1
Area fraction of water	0.125	atmospheric mixing height	1000 m
Area fraction of natural soil	0.415	mixing depth of water ^a	3 m
Area fraction of agricultural soil	0.45	mixing depth of sediment ^a	0.03 m
Area fraction of industrial/urban soil	0.01	average annual precipitation	792 mm.y ⁻¹
Mixing depth of natural soil ^a	0.05 m	wind speed	5 m.s ⁻¹
Mixing depth of agricultural soil ^a	0.2 m	residence time air ^b	0.40 d
Mixing depth of industrial/urban soil ^a	0.05 m	residence time water ^b	54.5 d
Organic carbon content in soil	0.029	fraction of rain water infiltrating soil	0.4
Organic carbon content in sediment	0.029	fraction of rain water running off soil	0.5
Concentration suspended solids	15 mg.L ⁻¹	Temperature	285 K (12°C)

^a The mixing depth represents the thickness of the soil, water or sediment box.

^b Residence time for air or water represents the time needed for air or water to flush through the air or water compartments, respectively.

Table 4.6. Input parameters used in the multi-media model calculations for 1,1,1-trichloroethane, dieldrin and cadmium.

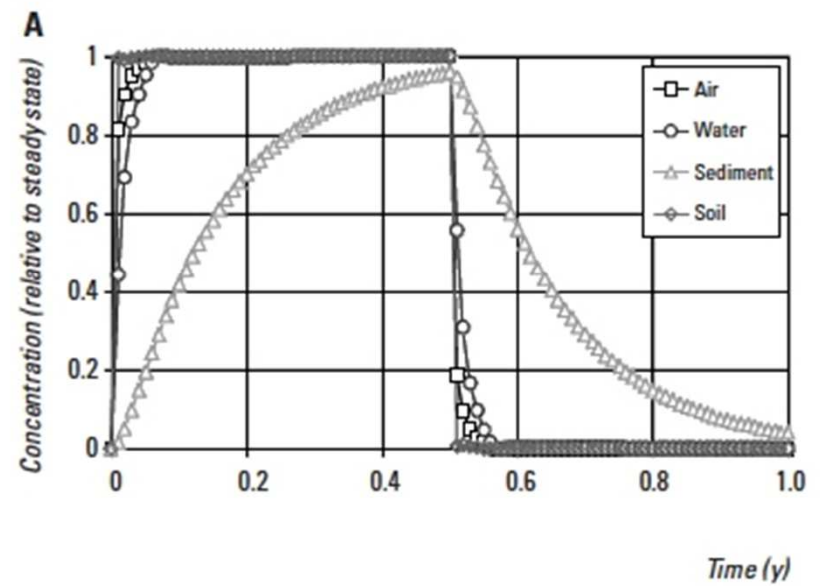
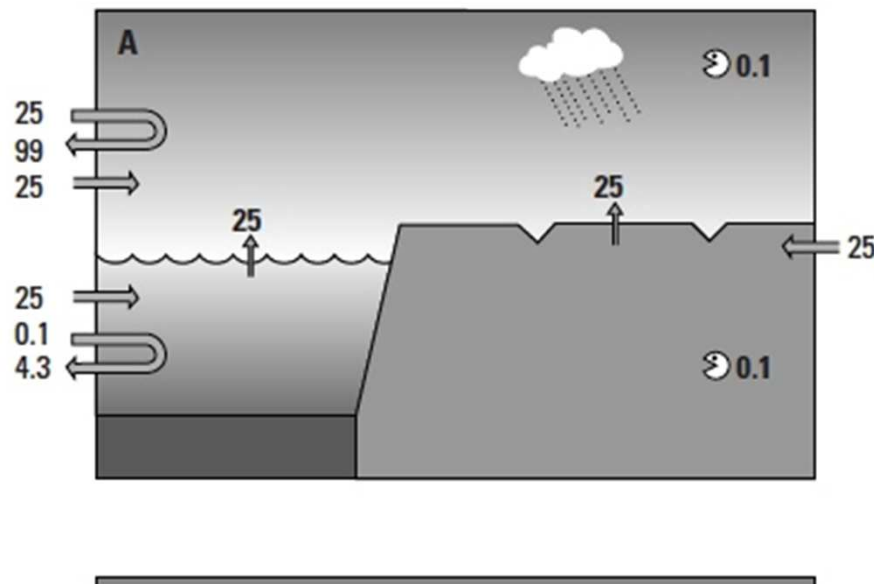
		1,1,1-Trichloroethane	Dieldrin	Cadmium
Background (air)	g.m^{-3}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-9}
Background (water)	g.L^{-1}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-7}
Emission (air)	tonnes.y^{-1}	333	-	1000
Emission (water)	tonnes.y^{-1}	333	1000	-
Emission (soil)	tonnes.y^{-1}	333	-	-
K_h (air-water)	-	1.1	1.7×10^{-4}	10^{-10a}
Frac (aerosol)	-	0.0	0.25	0.9
Scavenging ratio	-	0.96	5.5×10^4	10^5
K_p (susp.solid)	L.kg^{-1}	3.1×10^1	6.3×10^2	10^4
K_p (sediment)	L.kg^{-1}	1.6×10^1	3.2×10^2	10^4
K_p (soil)	L.kg^{-1}	1.6×10^1	3.2×10^2	10^3
Half-life (air)	d	200	200	-
Half-life (water)	d	1000	1000	-
Half-life (sediment)	d	1000	1000	-
Half-life (soil)	d	2000	100000	-

^a Substitute for zero-value.

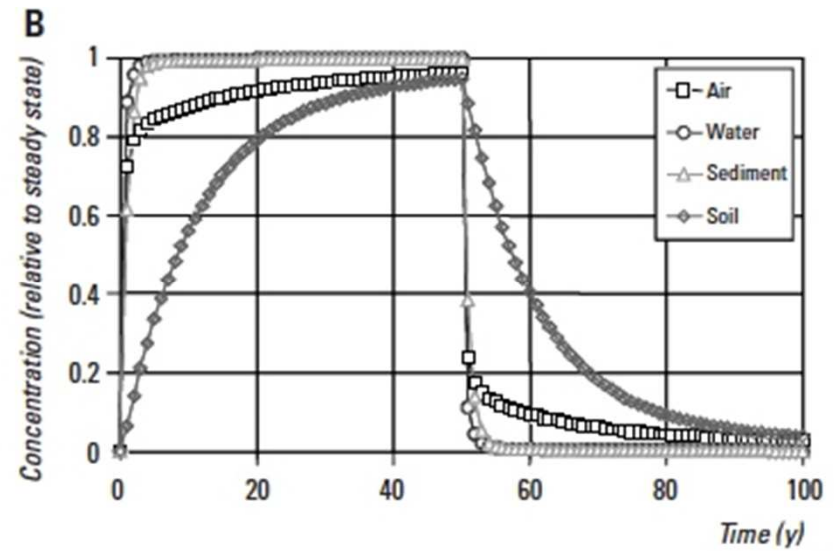
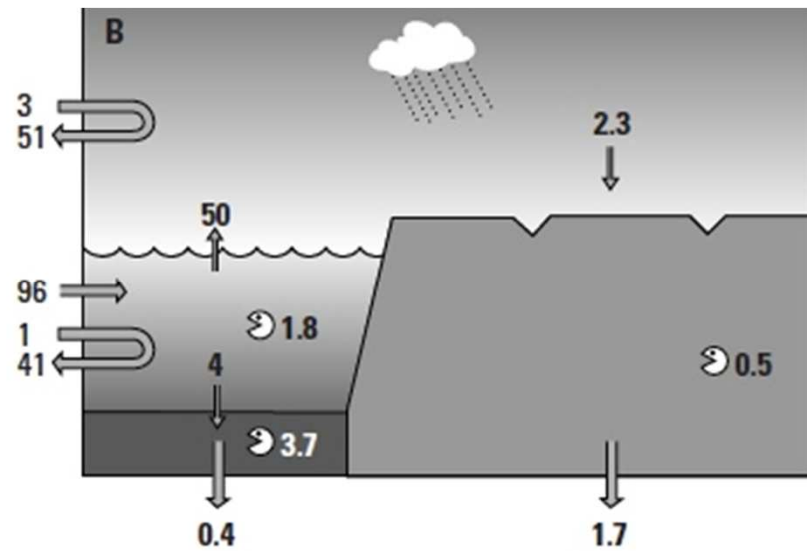
Table 4.7. Steady-state distribution of 1,1,1-trichloroethane, dieldrin and cadmium in The Netherlands, calculated with SimpleBox [64,65]. Numbers in parentheses represent mass, as a percentage of the total mass in the environment at steady-state.

	1,1,1-Trichloroethane	Dieldrin	Cadmium
Air (g.m ⁻³)	3.9x10 ⁻⁸	1.5x10 ⁻⁸	2.7x10 ⁻⁸
Water (g.L ⁻¹)	4.5x10 ⁻⁸	5.1x10 ⁻⁶	2.1x10 ⁻⁷
Suspended matter (g.kg ⁻¹)	1.2x10 ⁻⁶	2.8x10 ⁻³	2.1x10 ⁻³
Sediment (g.kg ⁻¹)	7.5x10 ⁻⁷	2.1x10 ⁻³	2.1x10 ⁻³
Soil (g.kg ⁻¹)	1.6x10 ⁻⁶	6.1x10 ⁻⁴	9.2x10 ⁻³
		(0%)	(0%)
		(3%)	(0%)
		(0%)	(0%)
		(7%)	(0.5%)
		(90%)	(99.5%)

- Tricloroetano



- dieldrin



- cadmio

