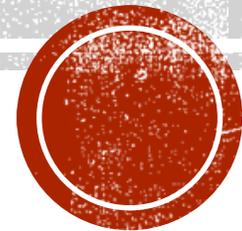


CINETICA AMBIENTALE

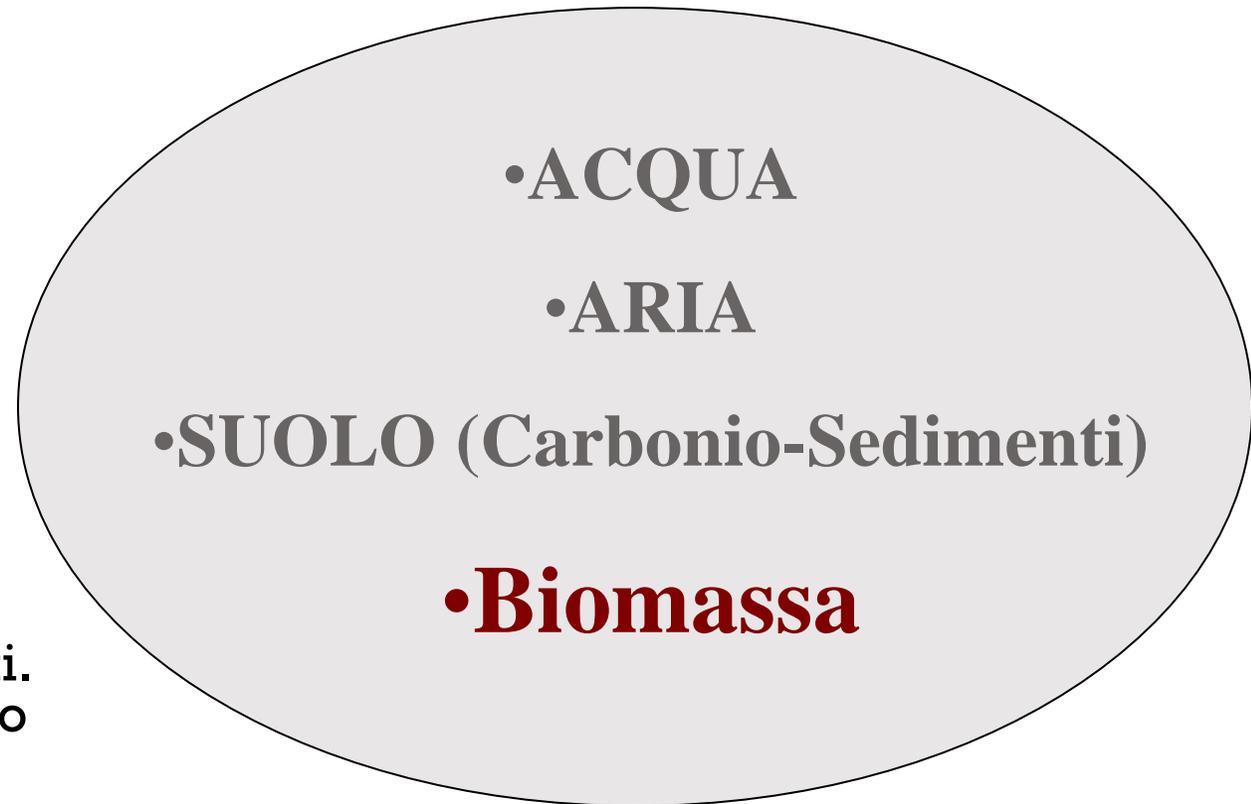
ECOTOSSICOLOGIA

Dr. Carmine Merola, DVM, Ph.D



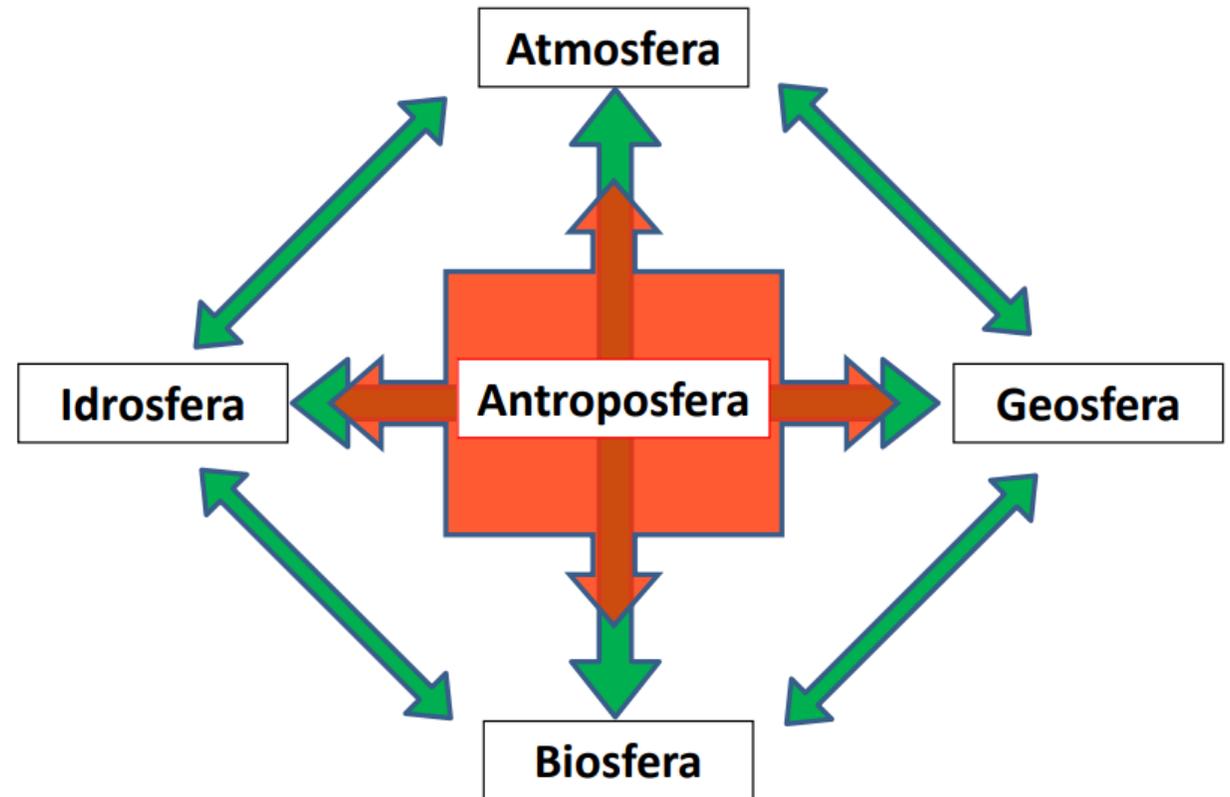
DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

- Xenobioti immessi nell'ambiente per specifici scopi ed in varia maniera si muoveranno (distribuzione) dal punto di immissione (fase ambientale: aria, acqua, suolo) verso la loro destinazione finale (non tutte), ossia il comparto ambientale per il quale hanno la **maggiore affinità**.
- Tale comparto può bloccare o semplicemente fungere da serbatoio (temporaneo o definitivo) cosicché le sostanze chimiche possono essere trasferite nuovamente verso altri comparti. Durante la loro distribuzione esse possono andare incontro a trasformazioni.



DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

- CARATTERISTICHE DEL COMPARTO AMBIENTALE
- PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DELLE SOSTANZE:
 - Peso molecolare
 - Densità
 - Punto di fusione
 - Punto di ebollizione
 - Solubilità in acqua o in altri solventi
 - Tensione di vapore
 - Coefficienti di ripartizione



SOLUBILITÀ

- È uno dei più importanti fattori che determinano il trasporto degli inquinanti. Rappresenta la capacità di una sostanza di sciogliersi in acqua.
- Viene indicata dal rapporto tra la quantità soluto ed il volume del solvente, nella pratica ambientale rappresentato dall'acqua.
- Varia al variare delle condizioni di temperatura e di pressione e viene generalmente espresso in mg/l o in moli/l.

Chemicals*	Solubility in water (M)
HCl	19.74 (20°C) ²⁶
Al(Cl) ₃	1.87 (25°C) ²⁷
Fe(Cl) ₃	3.38 (25°C) ²⁷
Cr(Cl) ₃	2.19 (20°C) ²⁶
Ni(Cl) ₂	2.84 (25°C) ²⁷
Mg(Cl) ₂	2.75 (25°C) ²⁷

*All chemicals are hexahydrate compound except HCl



SOLUBILITÀ

- Sostanze ioniche e polari
 - si dissolvono in acqua
- Sostanze non-polari o debolmente polari
 - si dissociano in acqua in percentuali molto basse.
- Sostanze pericolose per l'ambiente come diossine, PCBs ed alcuni pesticidi organici clorurati,
 - sono debolmente disciolte in acqua.

Descriptive terms	Relative amounts of solvents to dissolve 1 part of solute
Very soluble	Less than 1
Freely soluble	From 1-10
Soluble	From 10-30
Sparingly soluble	From 30-100
Slightly soluble	From 100-1000
Very slightly soluble	From 1000-10,000
Insoluble or practically insoluble	More than 10,000



COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE OTTANOLO/ACQUA (K_{ow})

- Il K_{ow} è considerato uno dei migliori descrittori delle caratteristiche idrofobiche di una sostanza.
- Formula:
$$K_{ow} = \frac{\text{concentrazione in ottanolo}}{\text{concentrazione in fase acquosa}}$$
- L'ottanolo è un solvente ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-OH}$) che in vari modi è simile ai lipidi contenuti nel compartimento biotico.
- Questo parametro indica la tendenza di un prodotto chimico a ripartirsi nella fase organica (pesci, suolo, ecc..) o nella fase acquosa.



COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE OTTANOLO/ACQUA (K_{ow})

- ❖ Valori di K_{ow} bassi evidenziano:
 - alta solubilità,
 - basso coefficiente di adsorbimento,
 - basso fattore di bioconcentrazione nella vita in acqua.
- ❖ Questo parametro viene molto usato per esprimere altri parametri:
 - l'adsorbimento, la capacità di bioaccumulo ed altri nella fase acquosa.

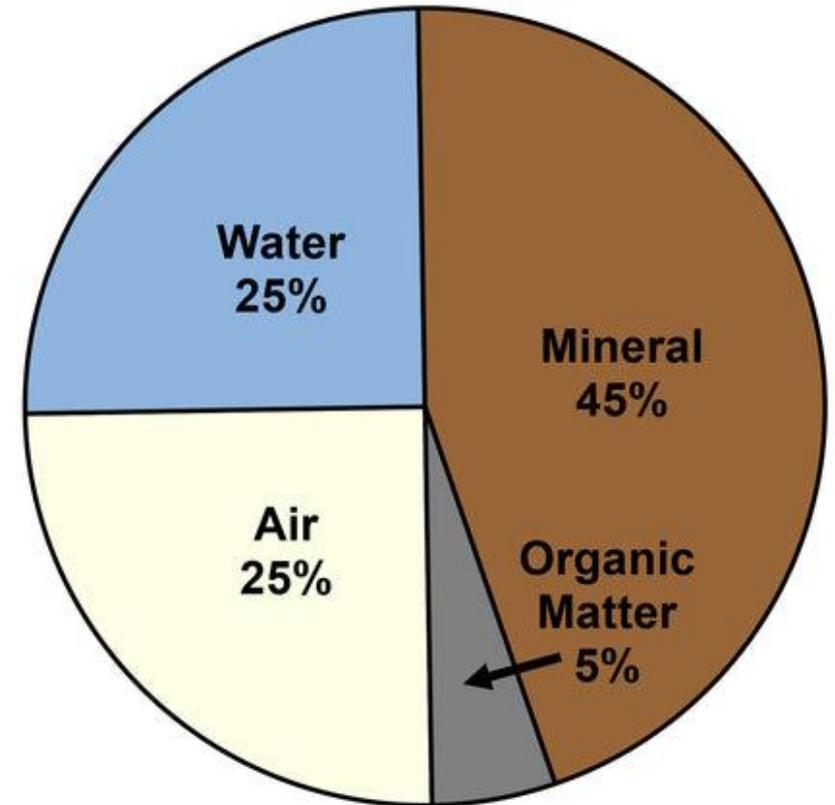
COMPOSTO	K_{ow}	$\log K_{ow}$
Etanolo	0,49	-0,31
2,4,5-T	3,98	0,60
2,4-D	37,20	1,57
Benzene	134,9	2,13
1,4-Diclorobenzene	3310	3,52
Atrazina	350	2,54
DDT	$2,29 \cdot 10^6$	6,36



IL SUOLO

- Entità eterogenea costituita da materiale organico ed inorganico.
- Nel suolo possiamo distinguere tre fasi:
 - FASE SOLIDA (50%), composta da particelle terrose ed organismi viventi.
 - FASE LIQUIDA (25%), composta dal fluido circolante (acqua) e dai sali in esso disciolti.
 - FASE GASSOSA (25%), composta dai gas occupanti gli spazi vuoti nel terreno

Soil Composition



ADSORBIMENTO, ADVEZIONE E VOLATILIZZAZIONE

- **ADSORBIMENTO:** rappresenta il meccanismo chimico-fisico per cui le molecole instaurano tra loro un'interazione, può essere definito di tipo fisico se vengono coinvolti legami deboli di tipo intermolecolare (ad esempio legami di van der Waals), o di tipo chimico se vengono coinvolti legami forti di tipo intramolecolari (tra ioni o veri e propri legami covalenti). L'adsorbimento causa la diminuzione della concentrazione nella fase acquosa ed il ritardo del trasporto del contaminante rispetto al moto dell'acqua.
- **ADVEZIONE:** L'advezione è quel fenomeno per il quale l'inquinante viene trasportato dalla massa d'acqua in movimento; Il trasporto avviene lungo la direzione del flusso idrico. La velocità di advezione di un contaminante è determinata dal rapporto tra la velocità reale della falda (ricavata dalla legge di Darcy) e un termine denominato fattore di ritardo che tiene conto dei fattori chimico-fisici che rallentano il flusso contaminante.
- **VOLATILIZZAZIONE:** Data dalla transizione dell'inquinante dalla fase liquida a quella aeriforme (evaporazione) o dalla fase solida a quella aeriforme (sublimazione).



COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE CARBONIO ORGANICO/ACQUA (K_{oc})

- Il K_{oc} viene usato come espressione di affinità verso il suolo e sedimenti per sostanze organiche non polari.
- Formula: $x/m = kC^{1/n}$

Dove:

 - x/m rappresenta la concentrazione adsorbita (m/m)
 - C è la concentrazione all'equilibrio nella fase liquida (m/v)
 - k e n sono correlate all'energia di legame ed alla natura del processo di adsorbimento.
 - In particolare la costante k dipende in larga misura dalla natura del suolo (è molto piccola per suoli sabbiosi mentre è alta per suoli ricchi di sostanza organica).
- A basse concentrazioni di sostanza adsorbibile la formula precedente diventa:
 - $S = K_p C$
 - Dove:
 - S = concentrazione della sostanza nella fase adsorbente
 - K_p è il coefficiente di ripartizione o di adsorbimento.
 - $K_{oc} = K_p / F_{oc}$
 - Dove F_{oc} = la frazione di carbonio organico nel suolo e nei sedimenti



COEFFICIENTI

- **COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE NEL CARBONIO ORGANICO (MOL/G):**
Tendenza dell'inquinante a ripartirsi tra il carbonio organico nel suolo e l'acqua. È il rapporto tra la concentrazione del contaminante adsorbito al carbonio organico nel suolo (mg/g) e la concentrazione in fase liquida (mg/ml). •
- **COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE SUOLO/ACQUA (ML/G):** Rappresenta la frazione del contaminante assorbita sul suolo rispetto al contaminante in soluzione in condizioni di equilibrio. Per le sostanze organiche:
 - $k_d = k_{oc} \times f_{oc}$
 - dove f_{oc} = frazione di carbonio organico nel suolo [g-C/g-suolo] .



COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE ARIA/ACQUA (K_{AW})

- Il K_{aw} rappresenta l'evoluzione della costante di Henry ed esprime il rapporto tra le concentrazioni di equilibrio in aria ed acqua.
- Formula: $K_{aw} = S_A/S_W$
Dove:
- S_A = solubilità in aria
- S_W = solubilità in acqua

ATTENZIONE:

Spesso si è portati erroneamente a pensare che alcune sostanze definite «non volatili», cioè con bassa tensione di vapore mostrino necessariamente un basso K_{aw} . Ciò può non risultare vero dal momento che queste sostanze presentano anche una bassissima solubilità in acqua per cui la ripartizione aria/acqua può risultare comunque elevata (es. DDT).



CLASSIFICAZIONE DELLE MOLECOLE

- Per comprendere il destino ambientale di una molecola nell'ambiente occorre classificarla in opportune categorie:
- **Molecole di Tipo 1:** sono molecole che si ripartiscono in tutte le fasi ambientali.
- **Molecole di Tipo 2:** sono molecole che non si ripartiscono in modo apprezzabile in aria. Sono sostanze non volatili la cui tensione di vapore è minore di 10^{-7} Pa o nulla come i metalli.
- **Molecole di Tipo 3:** comprende sostanze insolubili ma dotate di una certa volatilità. Hanno una solubilità minore di 10^{-6} mg/L. Sono sostanze idrofobe per le quali i coefficienti di ripartizione devono essere misurati sperimentalmente e devono essere riferiti alla fase aerea.
- **Molecole di Tipo 4:** sono non volatili ed insolubili. Possono essere considerate inerti dal punto di vista ambientale.
- **Molecole di Tipo 5:** sono molecole capaci di speciazione chimica, ossia presentano diverse specie chimiche inter-convertibili.



IDROFILIA E IDROFOBIA

- Una sostanza è detta:
- IDROFOBA se $K_{ow} > 1000 \rightarrow \text{Log } K_{ow} > 3$
- IDROFILA se $K_{aw} (20^\circ\text{C}) < 10^{-7}$

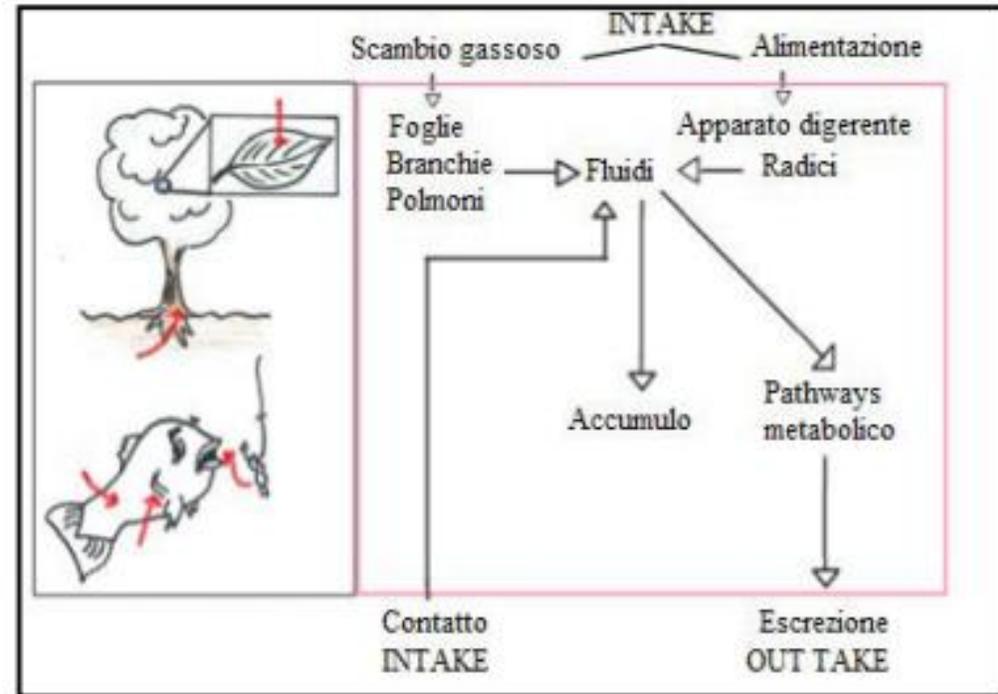
LA PERSISTENZA NON È SOLO UNA PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE, DIPENDE DALLA CAPACITÀ DI SCAMBIO DEL SISTEMA (BACCI, 1994).

LA FUGACITÀ' È UNA PRESSIONE CHE ESPRIME LA TENDENZA DI UNA SOSTANZA A FUGGIRE DA UNA FASE AMBIENTALE.



BIOACCUMULO

- Si intende l'**arricchimento** di una sostanza negli organismi viventi per qualunque via di ingresso (respiratoria, alimentare, ecc...)
- Comprende i fenomeni di bioconcentrazione e biomagnificazione.



BIOCONCENTRAZIONE

- La bioconcentrazione è il risultato dei processi di entrata e di uscita dei contaminanti dall'organismo attraverso **la respirazione** all'interno della matrice ambientale (aria/acqua).
- Fattore di bioconcentrazione (BCF):

$$BCF = C_{max}/C_A$$

BCF = fattore di bioconcentrazione,
 C_A = concentrazione nel mezzo (acqua o aria).

$$BCF_{f/w} = LK_{ow}$$

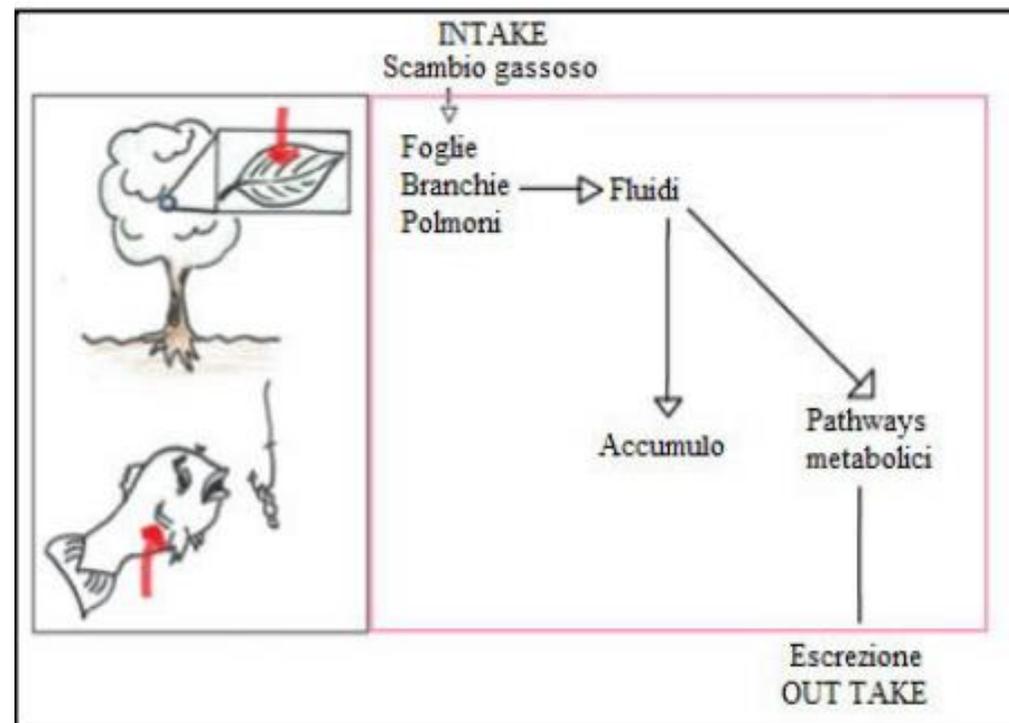
$BCF_{f/w}$ = Bioconcentr. pesce/acqua

L = Frazione lipidica pesce

$$BCF_{l/a} = LK_{ow}/K_{AW} = LK_{OA}$$

$BCF_{l/a}$ = Bioconcentr. foglia/aria

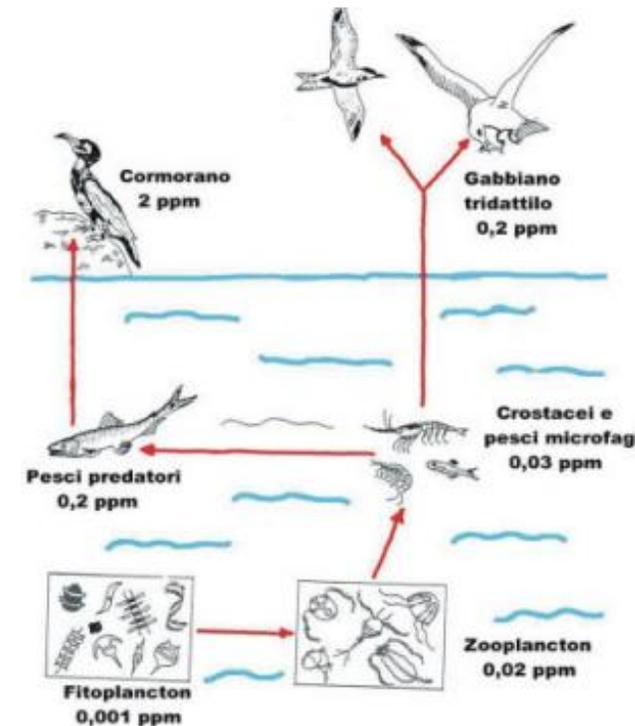
L = Frazione lipidica foglia



Bioconcentratori sono, quindi, quegli organismi che presentano un tasso di assimilazione di una data sostanza dal mezzo in cui vivono superiore al tasso di escrezione, e possono concentrarla in determinati organi o tessuti senza subire conseguenze letali.

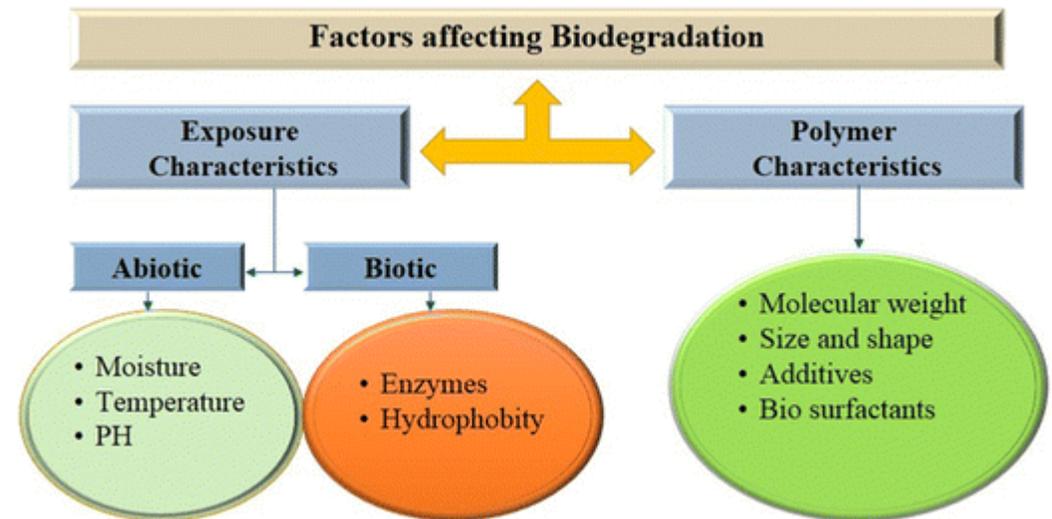
BIOMAGNIFICAZIONE

- Incremento delle concentrazioni della sostanza lungo la rete trofica dovuto essenzialmente all'apporto per via alimentare.
- Solo quando si dimostri che la via alimentare è preponderante sulle altre si può parlare di biomagnificazione.
- Nel 1994 Suedell et al. hanno introdotto il TTC (Trophic Transfer Coefficient, coefficiente di trasferimento trofico) definendolo come il rapporto tra la concentrazione di un contaminante nel tessuto del consumatore e quello nell'alimento (preda).
- Pertanto con un TTC minore o uguale all'unità, non si ha biomagnificazione, che invece avviene con $TTC > 1$.



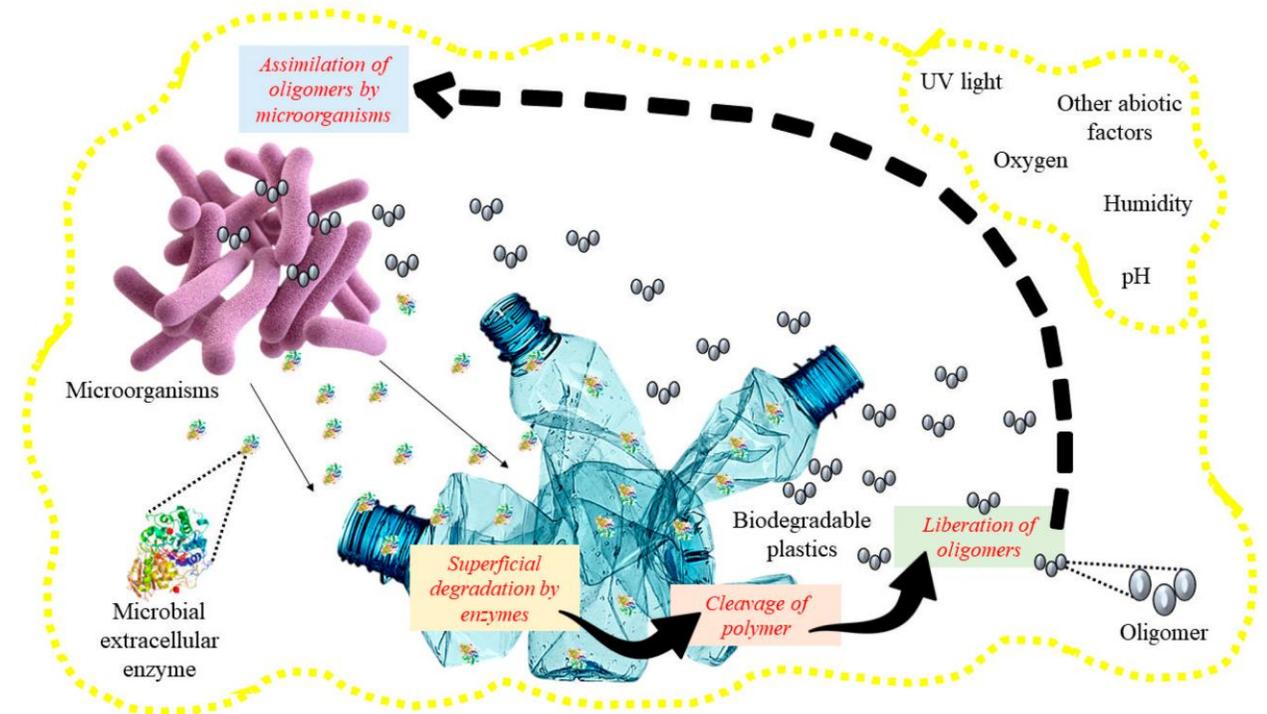
PROCESSI DI DEGRADAZIONE

- Le proprietà chimico-fisiche degli inquinanti e le caratteristiche del comparto abiotico determinano quanto tempo ed in che forma una sostanza si troverà o si muoverà da/per un dato comparto.
 - **Persistenza:** è il tempo di permanenza di un inquinante in un determinato comparto, qualunque sia la via con cui questo viene rimosso (degradazione, trasporto di massa, assorbimento).
 - **Resistenza alla degradazione:** capacità di una sostanza di rimanere in forma inalterata nell'ambiente. E' rappresentata dal tempo di dimezzamento (**emivita ambientale**).
- **Emivita ambientale** di una sostanza in un determinato compartimento ambientale è definito come il tempo necessario perché la concentrazione del composto si riduca del 50% rispetto a quella iniziale.



PROCESSI DI DEGRADAZIONE

- La degradazione: fenomeno che determina la scomparsa di una sostanza per reazione. Può essere:
 - **Biologica:**
 1. Biodegradazione: microrganismi aerobi ed anaerobi (composti secondari)
 2. Metabolismo: organismi superiori (produzione di metaboliti)
 - **Abiotica:**
 1. Fotodegradazione diretta, indiretta e reazioni con specie reattive
 2. Degradazione chimica: idrolisi e ossido-riduzione





Review article

The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world

Pamela D. Noyes^{a,b}, Matthew K. McElwee^{a,b,c}, Hilary D. Miller^{a,b}, Bryan W. Clark^{a,b},
Lindsey A. Van Tiem^{a,b}, Kia C. Walcott^a, Kyle N. Erwin^a, Edward D. Levin^a  

^a Integrated Toxicology and Environmental Health Program, Duke University, Durham, NC, USA

^b Nicholas School of the Environment, Duke University, Durham, NC, USA

^c Laboratory of Molecular Toxicology, National Institute of Environmental Health Sciences, NIH, DHHS, Research Triangle Park, NC, USA

Received 26 August 2008, Accepted 5 February 2009, Available online 16 April 2009.

- I cambiamenti climatici avranno un effetto significativo sul destino ambientale e sul comportamento dei contaminanti chimici, modificando i fattori fisici, chimici e biologici che influenzano la ripartizione tra atmosfera, acqua, suolo/sedimenti e biota.
- Questi fattori includono lo scambio aria-superficie, la deposizione umida/secca e la degradazione
- Si prevede che temperatura e le precipitazioni, influenzate dai cambiamenti climatici, avranno l'impatto maggiore sulla ripartizione dei contaminanti chimici. Inoltre, processi come lo scioglimento dei ghiacciai, la dinamica dei lipidi nella biota e il ciclo del carbonio organico subiranno alterazioni, potenzialmente aumentando la fugacità (tendenza termodinamica di una sostanza a preferire una fase rispetto a un'altra) e le concentrazioni di contaminanti.



TRASPORTO GLOBALE DEI «POP»



Environment International
Volume 59, September 2013, Pages 33-40



Science of The Total Environment
Volume 287, Issues 1–2, 15 March 2002, Pages 45-59



Body burden of metals and persistent organic pollutants among Inuit in the Canadian Arctic

[Brian D. Laird](#)^a , [Alexey B. Goncharov](#)^b , [Hing Man Chan](#)^a  



Toxicology
Volumes 181–182, 27 December 2002, Pages 193-197



Ecological risk assessment of persistent organic pollutants in the arctic

[Janneche Utne Skaare](#)^{a b}  , [Hans Jorgen Larsen](#)^b, [Elisabeth Lie](#)^{a b}, [Aksel Bernhoft](#)^a,
[Andrew E Derocher](#)^c, [Ross Norstrom](#)^d, [Erik Ropstad](#)^b, [Nicholas F Lunn](#)^f, [Øystein Wiig](#)^e

[Show more](#) 

Persistent organochlorine pollutants in ringed seals and polar bears collected from northern Alaska ☆

[John R Kucklick](#)^a  , [William D.J Struntz](#)^{a 1}, [Paul R Becker](#)^a, [Geoff W York](#)^b, [Todd M O'Hara](#)^c,
[Jessica E Bohonowych](#)^d



TRASPORTO GLOBALE DEI «POP»

- La distribuzione globale dei POPs sta diventando uno dei principali problemi ambientali nell'ultima decade; una delle peculiarità della loro distribuzione globale è l'accumulo di questi composti nei vari compartimenti ambientali situati ad elevate latitudini.
- Per poter spiegare la tendenza di questi composti a concentrarsi in aree remote è stato proposto un modello di trasporto noto come modello di distillazione globale secondo cui una sostanza viene trasportata e si muove nell'ambiente in base sia alle proprietà chimico-fisiche della sostanza stessa che a fattori ambientali, quali la **temperatura**.
- In generale, una sostanza che presenta alta volatilità viene trasportata soprattutto in atmosfera mentre, se presenta alta solubilità, viene maggiormente coinvolta in un trasporto oceanico.



TRASPORTO GLOBALE DEI «POP»

- Il trasporto atmosferico permette agli inquinanti con elevata volatilità lunghi e veloci spostamenti.
- Il trasporto a lungo raggio di POPs meno volatili è, invece, generalmente legato al loro possibile adsorbimento sul materiale particolato.
- Le concentrazioni atmosferiche degli inquinanti, di solito inferiori rispetto agli altri compartimenti ambientali, variano con le stagioni; infatti concentrazioni basse sono state riscontrate nei mesi freddi in relazione anche alla variazione delle proprietà partitive e in funzione della temperatura, mentre, nei mesi estivi, queste sono risultate più alte in concomitanza a processi di evaporazione dei POPs dalla superficie terrestre.
- Il trasporto oceanico degli inquinanti risulta più lento rispetto a quello atmosferico ma questo compartimento ambientale ha anche un'altra importante funzione ossia quella di fungere da deposito di inquinanti.



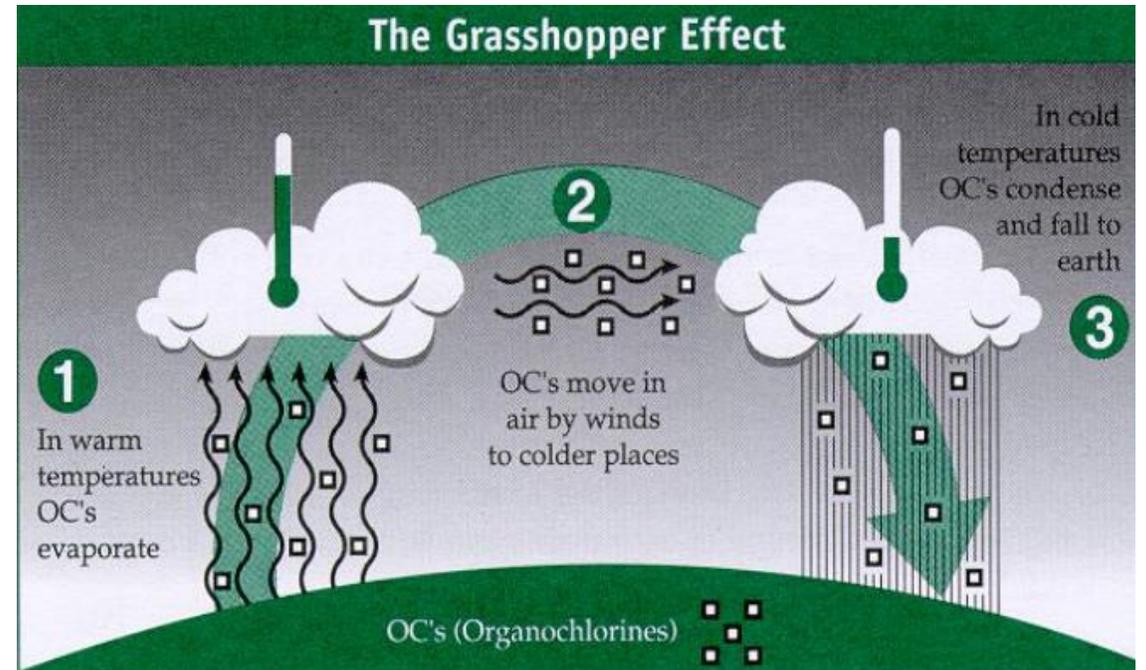
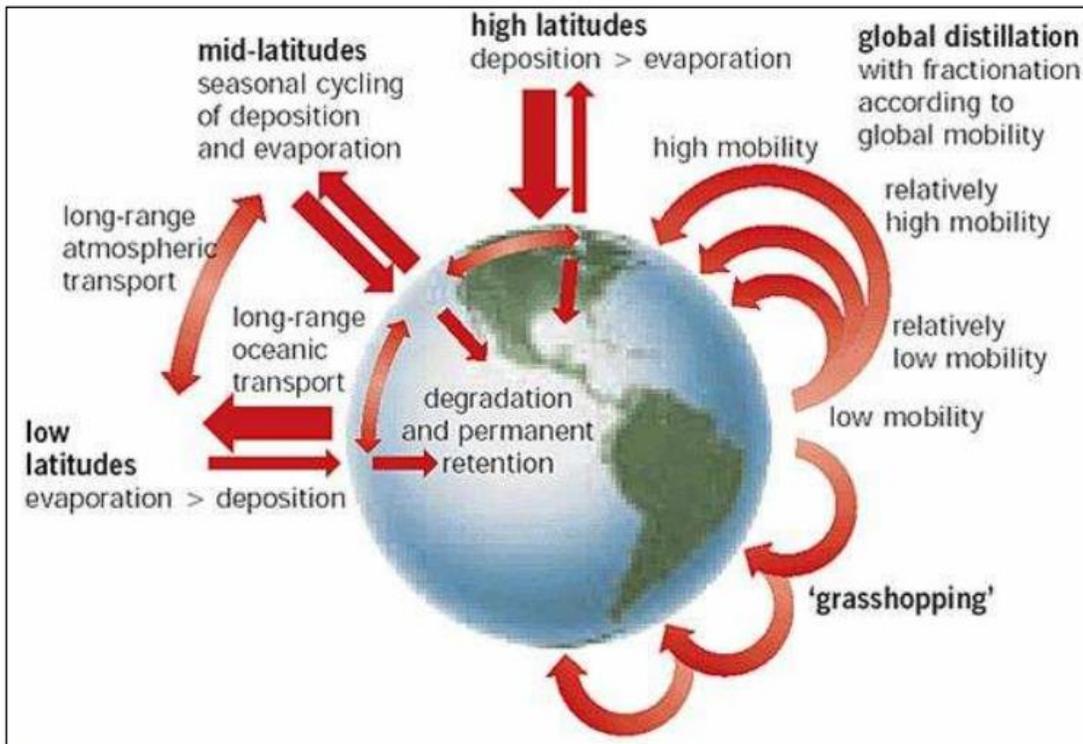
TRASPORTO GLOBALE DEI «POP»

- I POPs hanno caratteristiche chimico-fisiche tali per cui nelle regioni tropicali e subtropicali la temperatura favorisce la loro evaporazione dalle superfici terrestri e acquatiche e, nelle regioni a più elevate latitudini, caratterizzate da temperature più basse, viene favorito il loro deposito, umido o secco, sul suolo e nell'acqua.
- La migrazione verso latitudini più elevate non avviene in un unico step ma tramite una serie di cicli successivi di evaporazione e deposizione chiamati anche “effetto *grass-hopper*” che danno origine a un movimento lento e graduale e dipendono sia dalle variazioni stagionali che giornaliere e dalla temperatura.
- I POPs più volatili tendono a rimanere nell'aria e a migrare più velocemente verso i poli mentre quelli meno volatili tendono a ripartirsi nell'acqua, nel suolo, sulla vegetazione nelle regioni a basse latitudini dove di solito vengono rilasciati.
- Durante il trasporto, quindi, miscele complesse tenderanno ad essere “frazionate”, ossia saranno soggette ad una separazione latitudinale in cui i composti più pesanti e meno volatili saranno depositati non lontano dalle fonti di emissione, quelli più leggeri invece tenderanno a migrare verso le regioni più distanti e fredde prima di ricondensare.



TRASPORTO GLOBALE DEI «POP»

Distillazione globale dei POPs



TRASPORTO GLOBALE DEI «POP»

Mobilità	Bassa	Relativamente Bassa	Relativamente alta	Alta
Log K _{OA}	← 10	_____ 8	_____ 6	→
Log P _L	← -4	_____ -2	_____ 0	→
T _c	← +30°C	_____ -10°C	_____ -50°C	→
Clorobenzeni			5-6 Cl	1-4 Cl
PCBs	8-9 Cl	4-8 Cl	1-4 Cl	< 4Cl
PCDDs PCDFs	4-8 Cl	2-4 Cl	0-1 Cl	
PAHs	< 4 anelli	4 anelli	3 anelli	2 anelli
Pesticidi organoclorurati	Mirex	DDTs, Iordano, policlorocamfene	HCB, HCHs, Dieldrin	

Distillazione globale dei POPs: le proprietà chimico-fisiche dei POPs influenzano la velocità del processo di trasporto degli inquinanti e il frazionamento globale, e possono essere utilizzate quale criterio per prevedere la distribuzione dei singoli POPs nelle varie regioni geografiche.

1. tensione di vapore del liquido sottoraffreddato (PL) a 25°C,
2. il coefficiente di ripartizione ottanol-aria di una sostanza all'equilibrio (K_{OA})
3. la temperatura di condensazione (T_c).



TRASPORTO GLOBALE DEI «POP»

nature climate change

[Explore content](#) ▾

[About the journal](#) ▾

[Publish with us](#) ▾

[Subscribe](#)

[nature](#) > [nature climate change](#) > [letters](#) > article

Letter | [Published: 24 July 2011](#)

Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change

[Jianmin Ma](#) , [Hayley Hung](#) , [Chongguo Tian](#) & [Roland Kallenborn](#)

[Nature Climate Change](#) **1**, 255–260 (2011) | [Cite this article](#)

2143 Accesses | **236** Citations | **52** Altmetric | [Metrics](#)

