



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE**

**LA PERSISTENZA DI UNA SPECIE CHIMICA NELL'AMBIENTE  
QUALE FATTORE INTRINSECO DI RISCHIO**

**Relatore:** Diego Frezzato

**Laureando:** Michael De Martin Bonifazi

Matr. 1225581

Anno Accademico 2022/2023



# INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>2</b>
1.1 Obiettivi dell'elaborato	2
1.2 Struttura dell'elaborato	3
<b>2. LA PERSISTENZA NELL'AMBIENTE</b>	<b>4</b>
2.1 I processi di degradazione	4
2.2 Cinetiche di degradazione	6
2.3 Metodi per la stima delle costanti di degradazione	6
2.4 Classificazione degli inquinanti	7
2.5 Legislazione vigente	9
<b>3. ANALISI TEORICA</b>	<b>10</b>
3.1 Modello dinamico	10
3.2 Stato stazionario	13
3.2.1 Soluzione matematica	13
3.2.2 Calcoli esplorativi	15
3.2.3 Soluzione approssimata per inquinanti molto persistenti	17
3.3 Evoluzione temporale completa	19
3.3.1 Soluzione matematica	19
3.3.2 Soluzione approssimata per inquinanti molto persistenti	20
3.3.3 Discussione del risultato finale	21
<b>4. CONCLUSIONI</b>	<b>23</b>
<b>APPENDICE A- Assunzioni relative ai processi di <i>sink</i> e di trasporto</b>	<b>24</b>
<b>APPENDICE B- Dimostrazione di Eq. (15) e di Eq. (19)</b>	<b>28</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>30</b>

# 1. INTRODUZIONE

Il destino di un inquinante chimico immesso in ambiente è strettamente legato a tutti i processi chimico-fisici che ne determinano sia la scomparsa che la sua ripartizione tra i vari compartimenti ambientali<sup>1</sup>, con la possibilità che l'inquinante espleti la sua azione tossica non solo nel compartimento ambientale direttamente interessato dall'immissione, ma anche in tutti i compartimenti limitrofi e in quelli distanti raggiunti tramite il trasporto a lungo raggio.

Particolare attenzione va rivolta a tutti quei composti chimici che presentano un'elevata persistenza chimica dovuta alle caratteristiche intrinseche della molecola stessa. A causa della loro scarsa reattività, tali composti possono infatti dare vita a fenomeni di bioaccumulo in ambiente (portando così ad un aumento della loro concentrazione con il passare del tempo) o di biomagnificenza, ossia un accumulo a concentrazione crescente lungo la catena alimentare. L'aumento di concentrazione porta tali inquinanti ad essere potenzialmente dannosi per l'uomo, per gli altri organismi, e l'ambiente stesso in senso ampio del termine. La caratterizzazione della persistenza in termini *quantitativi* è pertanto essenziale per porsi in un contesto predittivo relativamente al rischio ambientale.

## 1.1 Obiettivi dell'elaborato

Il presente elaborato si pone l'obiettivo di supportare la tesi proposta in un articolo recentemente pubblicato da Martin Scheringer e collaboratori sulla rivista *Environmental Science: Process & Impacts* [1]. Gli autori sostengono l'importanza della persistenza chimica quale fattore *intrinseco* di rischio indipendentemente dalla tossicità della molecola stessa, e dunque la necessità di revisionare le normative vigenti ai fini di un'adeguata tutela ambientale e umana. La tesi sostenuta dagli autori ha suscitato un ampio dibattito tuttora in corso, come evidenziato in un successivo articolo pubblicato da Scheringer sulla rivista *Environmental Science & Technology* [2].

La necessità di riesaminare la legislazione in vigore deriva dalla consapevolezza che il progresso scientifico può far emergere nuove informazioni relative alla tossicità di composti il cui utilizzo è già stato autorizzato e che dunque potrebbero essere ormai presenti in ambiente anche a concentrazioni potenzialmente alte e ben oltre una soglia tollerabile. Per una questione di precauzione, gli autori dell'articolo citato sostengono che la sola persistenza chimica debba quindi essere considerata un fattore critico, e che essa debba essere contemplata in nuove convenzioni normative sulla produzione/immissione di sostanze nell'ambiente.

Il nostro studio riprende il lavoro di Scheringer e lo rielabora in termini formali e generali arrivando, alla fine, a supportare la stessa tesi argomentandola però in modo più ampio. Il modello che elaboreremo per il nostro "modello di mondo" contempla un numero arbitrario di compartimenti, anche se per i calcoli esplicativi prenderemo in considerazione solo tre compartimenti ambientali. I tre compartimenti potrebbero essere identificati con Aria (A), acqua

---

<sup>1</sup> Un compartimento ambientale è una regione di spazio che può ospitare più fasi, ad esempio il compartimento suolo ospita la fase acqua e la fase aria.

superficiale (W) e suolo (S), essendo questi i più importanti in termini volumetrici su scala planetaria. Si assumerà che l'inquinante venga immesso in uno solo dei compartimenti, e verranno trattate due modalità di immissione:

- 1) Immissione dell'inquinante con tasso costante;
- 2) Immissione dell'inquinante con tasso variabile nel tempo.

Nel caso 1) ci si focalizza sullo stato stazionario che viene raggiunto sui tempi lunghi. Tale analisi è in sé interessante e utile, ma ovviamente non rappresenta la situazione reale in cui una specie viene tipicamente prodotta con un ritmo variabile nel tempo e, soprattutto, la produzione stessa viene ragionevolmente interrotta molto prima che lo stato stazionario venga raggiunto (ad esempio se si scopre che la specie è nociva). Il caso 2), cioè lo studio dell'evoluzione transiente nel tempo, è più interessante in quanto può dare indicazioni realistiche.

L'obiettivo consiste nel caratterizzare la concentrazione-limite (caso 1) o massima raggiunta (caso 2) per inquinanti molto persistenti, ovvero nel caso di degradazione molto lenta rispetto a tutti gli altri processi dinamici in gioco.

Volendo poter fare affermazioni generali indipendentemente dalla realtà specifica, nei calcoli da noi svolti viene generato in modo random un numero molto elevato di "istanze" di ambiente. Il modello creato è però specificabile e adattabile caso per caso in modo tale che, a discrezione dell'utilizzatore, esso possa essere personalizzato ed adattato per rispondere ad esigenze particolari.

## **1.2 Struttura dell'elaborato**

Nel capitolo successivo verranno illustrati i processi principali che concorrono alla degradazione di un inquinante chimico nei vari compartimenti ambientali. Verranno inoltre trattate le principali classi di composti chimici immessi nell'ambiente, le normative che ne regolamentano la produzione e l'utilizzo, e la loro classificazione in relazione alla degradabilità. Verrà inoltre fatto un breve cenno ad alcuni metodi predittivi per stimare la degradabilità sulla base della struttura molecolare.

Nel terzo capitolo verrà costruito il modello dinamico utilizzato per effettuare le simulazioni e supportare i recenti studi [1, 2]. Infine, nell'ultimo capitolo verranno tratte le conclusioni a cui siamo giunti. Gli aspetti più tecnici vengono forniti in due Appendici.

## 2. LA PERSISTENZA NELL'AMBIENTE

In questo capitolo verranno trattati gli aspetti relativi ad importanti gruppi di inquinanti immessi in ambiente. Verranno discussi i processi chimici e microbiologici che concorrono all'abbattimento della concentrazione delle sostanze chimiche. Verrà fatto cenno anche ad alcuni metodi computazionali empirici per stimare la (bio)degradabilità di un inquinante in relazione alla struttura molecolare del composto stesso. Verranno infine menzionate le normative vigenti che regolano lo sviluppo, l'utilizzo, il trasporto e l'immissione delle sostanze chimiche in ambiente.

### 2.1 I processi di degradazione

L'abbattimento della concentrazione di un inquinante in ambiente è a carico di vari processi di natura chimica e microbiologica. Questi processi non avvengono in modo uniforme all'interno dell'ambiente, bensì generalmente si ha un compartimento preferenziale dove svolgono la loro azione<sup>2</sup>.

L'efficacia dei processi di degradazione dipende sia dalle caratteristiche intrinseche della molecola sia dalle caratteristiche del compartimento ambientale quali il potenziale redox, il pH<sup>3</sup> e la temperatura<sup>4</sup>. La temperatura è particolarmente rilevante in quanto si ha un intervallo ottimale per la biodegradazione di un dato inquinante.<sup>5</sup>

#### Compartimento aria

In aria, le reazioni che svolgono un ruolo nella riduzione della concentrazione dell'inquinante sono principalmente le tre discusse nel seguito.

*Fotolisi.* La fotolisi è un processo fotochimico che avviene grazie all'assorbimento della radiazione luminosa derivante dal sole. L'interazione con la radiazione determina una scissione dei legami della molecola andando a creare degli intermedi di reazione che a loro volta reagiranno fino ad ottenere un composto finale stabile, o producendo una molecola non più suscettibile di fotolisi ma soggetta a reazioni chimiche di degradazione (nello stesso compartimento o in altri), oppure creando una specie inerte che può essere poi trasportata su lunghe distanze.

L'efficacia della fotolisi dipende principalmente dalla natura chimica della molecola e dallo spettro della radiazione incidente (campo di frequenze e intensità delle singole componenti spettrali). Data la frequenza  $\nu$  della radiazione, l'energia dei fotoni è espressa da  $E = h\nu$  in cui  $h$  è la *costante di Planck* pari a  $6.626 \times 10^{-34}$  Js. Se un tale "quanto di energia" è in grado portare la molecola-

---

<sup>2</sup> Ad esempio, è ragionevole pensare che la reazione di fotolisi avvenga principalmente nel compartimento atmosferico in quanto le molecole di inquinante entrano direttamente a contatto con la luce del sole a differenza del compartimento *suolo* o *acqua* dove la radiazione solare può essere schermata dalla matrice del suolo o dalle molecole di acqua.

<sup>3</sup> Il pH in un determinato compartimento ambientale è estremamente importante in quanto determina la forma stabile di alcuni inquinanti (ad esempio i metalli pesanti come il ferro e il piombo sono biodisponibili a pH acidi) e influenza la vita dei microrganismi che svolgono la biodegradazione (generalmente i batteri mal sopportano i pH acidi preferendo suoli a pH neutri, mentre i funghi riescono a tollerare suoli a pH acidi e pH basici).

<sup>4</sup> All'interno del diagramma potenziale redox contro pH è possibile tracciare le zone di stabilità delle varie forme chimiche di un dato inquinante (questo è utile, ad esempio, per i metalli pesanti).

<sup>5</sup> Una temperatura inferiore alla temperatura ideale rende le cinetiche di reazione lente mentre una temperatura superiore alla temperatura ideale può portare alla denaturazione delle proteine o degli enzimi utilizzati dai microrganismi per la degradazione microbiologica.

reagente in uno stato fotoeccitato dal quale può evolvere fino alla formazione di prodotti, allora la fotolisi ha luogo con una costante cinetica all'incirca proporzionale all'intensità della radiazione. La tabella 1 riporta le energie dei più comuni legami chimici. Notiamo che tali energie corrispondono a frequenze che cadono nel campo della radiazione Visibile e UV. È quindi necessario che la specie in questione possa assorbire la radiazione solare nel campo UV/Vis e che tali assorbimenti possano innescare i processi fotochimici successivi.

legame	Energia (kJ/mol)
H-H	436
O=O	497
F-F	155
Cl-Cl	242
N≡N	945
H-Cl	431
O-H	463
C=O	743
C-C	348
C=C	612
C≡C	838
C-H	412
C-N	305

Tabella 1. Energie dei principali legami chimici. Dati tratti dal sito web Treccani[6]

*Azione dei radicali OH.* Il radicale OH è una specie chimica che si forma dall'interazione tra una molecola di acqua e la radiazione luminosa proveniente dal sole. Questo radicale prende il nome di "spazzino della troposfera" grazie alla sua elevata reattività con tutti i composti appartenenti alla categoria dei composti VOC (acronimo per *Volatile Organic Compounds*).

*Azione dei radicali NO<sub>3</sub>.* Il radicale NO<sub>3</sub> è una specie chimica che interagisce con gli inquinanti chimici, in troposfera, nelle ore notturne. Questo perché i reagenti da cui si forma (NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>) sono degradati per fotolisi durante il giorno. Tale radicale reagisce principalmente con alcheni, alcani e fenoli con meccanismi diversi a seconda dell'inquinante.

#### Compartimento acqua

Il principale processo di degradazione in acqua è la reazione di *idrolisi*, ossia una reazione chimica in cui l'acqua si comporta da reagente andando a scindere direttamente i legami chimici della molecola di inquinante.

#### Compartimento suolo

In questo compartimento, l'abbattimento della concentrazione di inquinante è principalmente dovuto alla *degradazione microbiologica*, ossia un processo di degradazione a carico dei microrganismi (batteri o funghi) presenti nel terreno. La biodegradazione può essere definita come

“la capacità degli organismi viventi di ridurre o eliminare i rischi per l’ambiente provenienti da un accumulo di sostanze chimiche o altri rifiuti pericolosi [3]”.

È possibile descrivere la biodegradazione tramite due parametri relativi alla quantità di ossigeno (presente in ambiente) richiesto per la degradazione. Il parametro BOD (*biological oxygen demand*) esprime “la quantità di ossigeno consumata dai microrganismi per la metabolizzazione di un composto” [3]. Il parametro COD (*chemical oxygen demand*) corrisponde invece alla “quantità di ossigeno richiesta per l’ossidazione di sostanze chimiche” [3].

I processi di degradazione nel suolo possono essere di due tipi:

- *Degradazione primaria/funzionale* in cui l’inquinante, grazie al metabolismo dei microrganismi, viene degradato e trasformato in intermedi di reazione che potrebbero anche essere più tossici del composto di partenza ma più facilmente degradabili, oppure viene trasformato in composti altamente stabili e persistenti.
- *Degradazione totale/mineralizzazione* in cui l’inquinante viene trasformato in prodotti finali come CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e fosfati PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

## 2.2 Cinetiche di degradazione

Data la complessità dei meccanismi di degradazione, generalmente scomponibili in molti stadi elementari, la legge cinetica che esprime la velocità del processo di degradazione in funzione delle concentrazioni locali delle varie specie coinvolte può essere matematicamente molto elaborata (e generalmente nemmeno esplicitabile). Tuttavia, si può dimostrare che se l’inquinante è presente in tracce rispetto alle specie che fungono da degradanti, allora la cinetica segue con buona approssimazione una semplice legge del 1° ordine:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k[S]$$

in cui S è la specie degradata, [S] indica la sua concentrazione volumetrica, e *k* è una costante cinetica *efficace* del 1° ordine il cui valore dipende dalla specie in esame, dal meccanismo di degradazione, dalla natura e concentrazione delle specie degradanti, e dalle caratteristiche dell’ambiente nel quale avviene la reazione (ad esempio, temperatura, pH, forza ionica, ecc.).

Data la costante cinetica, è possibile determinare il tempo di dimezzamento  $t_{1/2}$  (ossia il tempo che occorre affinché la concentrazione dell’inquinante diventi la metà di quella iniziale) mediante  $t_{1/2} = k^{-1} \ln 2$ .

## 2.3 Metodi per la stima delle costanti di degradazione

Data l’importanza della persistenza di una specie chimica in un dato ambiente, sono stati sviluppati dei metodi computazionali predittivi per stimarne la degradabilità a partire dalla struttura molecolare.

Tra di essi menzioniamo i metodi “BIOWIN” (si veda per una rassegna sui metodi i ref. [3], [9] e i lavori precedenti in essi citati) in grado di predire la degradabilità con un’accuratezza che si



attesta attorno al 90%. Tali metodi appartengono all'ampia categoria dei *Group Contribution Approaches*. L'idea di base è che una data proprietà chimica (in questo caso legata alla degradabilità) sia esprimibile come somma di contributi derivanti dai singoli gruppi chimici che formano la molecola. La formula generale è la seguente:

$$y = a_0 + a_1f_1 + a_2f_2 \dots + a_mM_w$$

in cui  $M_w$  è il peso molecolare della specie e  $f_i$  è il numero di volte che il gruppo  $i$  appare nella formula di struttura della molecola. I coefficienti  $a_0$  (un *offset*),  $a_i$  e  $a_m$  derivano dall'analisi statistica di un ampio set di molecole campione (il *training set*) per ognuna delle quali la proprietà in esame è nota. In base al set di coefficienti che viene utilizzato, la proprietà  $y$  può rappresentare l'inverso della costante cinetica del primo stadio della degradazione, l'inverso della costante cinetica dell'ultimo stadio della degradazione, o direttamente la probabilità che l'inquinante sia "prontamente degradabile" nel dato ambiente. Secondo quest'ultimo utilizzo, è possibile classificare, in base al valore di  $y$ , la degradabilità dei vari composti chimici nella maniera seguente:

$y > 0.5$  composti prontamente degradabili.

$0.4 < y < 0.5$  composti moderatamente biodegradabili.

$0.2 < y < 0.4$  composti lentamente biodegradabili.

$y < 0.2$  composti altamente persistenti (praticamente non biodegradabili).

La figura 1 mostra un esempio di scomposizione in frammenti nel caso della molecola di DDT.

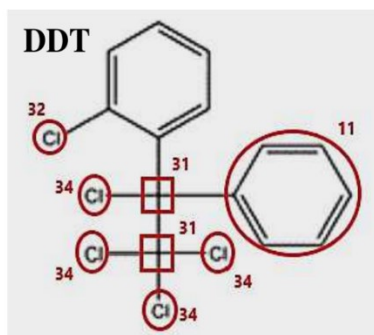


Figura 1. Esempio del concetto di "Group Contribution Approach". I gruppi bordati in rosso indicano le strutture chimiche riconosciute come gruppi che contribuiscono in modo additivo nel calcolo della biodegradabilità. I numeri corrispondono alla etichettatura dei gruppi utilizzata nel lavoro ref. [9]

## 2.4 Classificazione degli inquinanti

La classificazione degli inquinanti è un argomento estremamente ampio in quanto è possibile distinguere i composti chimici in base a una vasta gamma di proprietà o caratteristiche. In questo contesto, l'organizzazione ECETOC (*European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals*) si pone come punto di riferimento nella ricerca e nello sviluppo di metodologie per identificare le sostanze persistenti in ambiente[5].

Tra i principali inquinanti chimici persistenti troviamo le seguenti categorie di composti:

PFAS, sostanze perfluoroalchiliche. Sono acidi estremamente stabili usati in forma liquida nei settori industriali quali la concia delle pelli, la produzione di carta o cartone e il trattamento dei tappeti. Questo tipo di sostanze sono potenzialmente tossiche, cancerogene e capaci di compromettere la normale funzionalità del sistema endocrino. Tra le varie sostanze presenti all'interno di questa categoria, i composti con una rilevanza maggiore sono i PFOA (acido perfluorooctanoico) e i PFOS (acido perfluorosulfonato) usati a partire dagli anni '50 del secolo scorso come emulsionanti e tensioattivi negli insetticidi.

PCB, policlorobifenili. Sono prodotti brevettati dall'azienda Monsanto aventi un'elevata stabilità chimica e la caratteristica di non infiammabilità che ne hanno promosso il loro largo impiego sin dagli anni '70 del secolo scorso. Tramite numerosi studi susseguiti negli anni successivi si è scoperto che svolgono un'azione tossica soprattutto negli organismi acquatici e, grazie alla loro elevata liposolubilità, si accumulano nel fegato e nei tessuti nervosi causando la morte per *tossicità cronica*. A causa di questi effetti indesiderati, tramite la *Convenzione di Stoccolma* si è deciso di bandirne la produzione.

POP, persistent organic pollutants. Composti chimici di natura organica estremamente persistenti capaci di accumularsi sia all'interno degli organismi che all'interno dei vari compartimenti ambientali dove svolgono la loro azione tossica. Tra i più noti POP possiamo distinguere il DDT (*para-diclorodifeniltricloroetano*), un insetticida, che veniva ampiamente utilizzato nel sud Italia come mezzo di controllo per la debellazione della malaria trasmessa dalla zanzara anofele. Il composto presenta uno spiccato carattere *lipofilo* che gli permette di diffondersi all'interno delle membrane degli organismi dando il fenomeno di *biomagnificenza* (accumulo a concentrazione maggiore lungo la catena alimentare). Il DDT è inoltre classificato come cancerogeno ed è capace di indurre risposte ormonali all'interno degli individui contaminati essendo molto simile chimicamente agli estrogeni. Oltre al DDT, appartengono a questa categoria anche alcuni sottoprodotti indesiderati della combustione come le *diossine* e i *furani*.

CFC, cloro-fluoro-carburi. Sono composti sintetici contenenti esclusivamente atomi di cloro, fluoro e carbonio. Questo tipo di composti, grazie alla loro elevata stabilità termica e bassissima infiammabilità, venivano utilizzati come gas refrigeranti all'interno dei frigoriferi per sostituire i composti azotati precedentemente utilizzati. Questi composti, essendo estremamente persistenti, oltrepassano indisturbati la troposfera fino a raggiungere la stratosfera dove, tramite l'interazione con la luce solare, rilasciano atomi di cloro che interagiscono con lo strato di Ozono causandone la deplezione. La loro produzione venne bandita con l'entrata in vigore del *Protocollo di Montreal*. Secondo l'organizzazione ECETOC [8], gli inquinanti sono classificabili in base al tempo di dimezzamento e vengono individuate le quattro classi riportate in Tabella 2.

P Criterion	T <sub>1/2</sub> Distribution	Probability of Degradation in the Environment	Classification
P4	<25 days	Very High	Non-persistent
P3	5 - 50 days	High	Non-persistent
P2*	10 - 150 days	Uncertain	Cause for concern
P1*	>150 days	Low	Persistent

\*Assigned P2 or P1 at the Screening Stage, this classification may be revised at the Confirmatory Stage

Tabella 2. Le quattro classi di persistenza secondo la catalogazione ECETOC. Tabella tratta dal ref. [8].

## 2.5 Legislazione vigente

Con il passare del tempo, ma soprattutto con lo sviluppo delle tecnologie e di nuovi metodi di ricerca, l'immissione in ambiente di sostanze chimiche ha subito un costante e progressivo *cutoff* dovuto alla scoperta di effetti indesiderati nocivi sia per la salute umana che per l'ambiente in generale. Tramite campionamenti in loco poi analizzati in laboratorio, le nuove tecniche analitiche hanno consentito (e consentono) di individuare residui a concentrazioni sempre più basse. Il LOD (*limit of detection*) si è infatti abbassato sempre più rendendo possibile la rilevazione di concentrazioni dell'ordine dei ppm (parti per milione).

La prima normativa di forte impatto nei confronti dei composti chimici è stato il *Protocollo di Montreal*, redatto il 16 Settembre 1987 con lo scopo di limitare, e successivamente interrompere, la produzione dei CFC (cloro-fluoro-carburi).

Un ulteriore passo avanti verso la tutela ambientale venne attuato nel 2001 grazie alla *Convenzione di Stoccolma* (meeting tenutosi il 22-23 maggio 2001) con trattato redatto da 181 paesi ed entrato in vigore il 17 maggio 2004. Tale trattato si pone l'obiettivo di limitare o addirittura interrompere la produzione di tutte quelle sostanze persistenti in ambiente capaci di arrecare danno sia all'uomo che all'ambiente stesso. Il trattato di Stoccolma si fonda sul principio che “*Una sostanza, per essere considerata pericolosa, deve essere tossica, persistente e bioaccumulabile*” [1]. Si fa notare un aspetto in principio problematico: la persistenza in sé non è sufficiente per far sì che una sostanza sia potenzialmente pericolosa, in quanto sono richieste anche la riconosciuta tossicità e la capacità di accumularsi negli organismi.

A livello europeo, dal 1 Giugno 2007 è stata implementata una nuova normativa che regola il trasporto, il commercio e la produzione delle sostanze chimiche con l'obiettivo di aumentare il livello della tutela della salute umana e ambientale. Il regolamento, che prende il nome di REACH (acronimo che sta per “*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*”), si attua a tutti i tipi di composti chimici quali, ad esempio, i prodotti industriali, i detersivi, le vernici e i biocidi (utilizzati per la tutela della salute umana e degli animali). La normativa stabilisce le linee guida per la raccolta e la valutazione delle informazioni relative alle proprietà delle sostanze e ai rischi derivanti da esse. Una volta raccolte, le informazioni vengono inviate all'ECHA (acronimo di *European Chemicals Agency*) che ne valuta la conformità e, in caso positivo, autorizza l'utilizzo della sostanza. Il regolamento coinvolge tutte le figure che entrano in contatto con la sostanza durante il suo ciclo vitale, ovvero il produttore, l'importatore e il consumatore [6]. Nel contesto REACH, le sostanze ritenute problematiche sono indicate con acronimi quali PBT (*Persistence, Bioaccumulation potential, Toxicity*), POP (*Persistent Organic Pollutant*), vPvB (*very Persistent, very Bioaccumulative*).

### 3. ANALISI TEORICA

Nel presente capitolo verrà svolta l'analisi teorica della ripartizione dinamica di un inquinante tra i vari compartimenti. Verrà illustrato il modello teorico e il metodo di calcolo che ci hanno consentito di ottenere i risultati riportati nel seguito.

Come precedentemente spiegato nella sezione 1.1 del primo capitolo, il nostro obiettivo non è quello di descrivere una realtà specifica, bensì puntiamo ad una rappresentazione il più generale possibile che possa essere successivamente adattata, in base alle necessità, a situazioni specifiche. Anche se il modello è generale, i calcoli saranno svolti per un sistema a tre componenti, con particolare riferimento ai tre compartimenti ambientali più importanti in termini volumetrici (*aria, acqua e suolo*) ai quali verranno assegnati volumi che rispecchiano la reale proporzione tra di essi su scala planetaria.

Tramite un codice di calcolo appositamente sviluppato per questo elaborato, abbiamo indagato vari aspetti della ripartizione ambientale di generici inquinanti, tenendo conto dei processi di produzione dell'inquinante in un dato compartimento, dei processi dinamici intra-compartimento, del trasferimento tra compartimenti, e della degradazione. Volendo giungere a conclusioni generali, tutti i parametri cinetici e di trasporto sono stati generati casualmente, e l'ampio insieme di risultati è stato poi analizzato nella sua globalità.

Si è deciso di analizzare due possibili scenari di immissione dell'inquinante. Nel primo caso, l'inquinante viene prodotto in uno dei compartimenti con tasso d'immissione costante, consentendo il raggiungimento dello stato stazionario in un periodo di tempo lungo. Nel secondo caso, più realistico, l'immissione avviene con tasso variabile nel tempo, quindi senza il raggiungimento dello stato stazionario.

#### 3.1 Modello dinamico

Consideriamo una "regione di controllo" contenente un numero generico  $N$  di compartimenti. Adottiamo l'indice  $i$  per etichettare i compartimenti. Ogni compartimento ha un proprio volume  $V_i$  assunto costante in condizioni di stazionarietà. Nel modello qui sviluppato, si assume che l'inquinante venga immesso solo in uno dei compartimenti, al quale riserviamo l'indice  $i^*$ .

Indichiamo con  $C_i(\mathbf{r}, t)$  la concentrazione volumetrica dell'inquinante (ad esempio espressa in  $\text{gr}/\text{m}^3$ ) nel compartimento  $i$ . Tale concentrazione dipende dal punto  $\mathbf{r}$  e dal tempo  $t$ . L'evoluzione temporale della concentrazione all'interno del compartimento è determinata dai meccanismi di trasporto della/delle fasi fluide presenti nel compartimento stesso, dalla degradazione chimica/biochimica della specie, dai flussi netti di entrata/uscita da/a altri compartimenti, da eventuali processi di uscita irreversibile dal compartimento verso l'esterno della regione di controllo (*sink*), e dall'eventuale immissione diretta (*source*) di inquinante in tale compartimento. Tutti questi processi concorrono a definire il secondo membro della cosiddetta equazione di *advezione-dispersione-reazione* (ADR) che assume la seguente forma generale:

$$\frac{\partial C_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}^i(\mathbf{r}, t) - k_i C_i(\mathbf{r}, t) + S(\mathbf{r}, t) \delta_{i, i^*} \quad (1)$$

in cui  $\mathbf{J}^i(\mathbf{r}, t)$  è il vettore “densità del flusso di massa di inquinante” nel punto  $\mathbf{r}$  e all’istante  $t$ . Il simbolo  $\nabla \cdot$  corrisponde all’ “operatore divergenza”. Al flusso di inquinante contribuiscono, in generale, sia meccanismi di trasporto per *advezione* (cioè il trascinamento all’interno del compartimento determinato dal flusso medio della fase mobile) che di *dispersione* (trasporto rispetto al flusso medio). Il termine  $-k_i C_i(\mathbf{r}, t)$  corrisponde ai processi di degradazione chimica e biochimica che portano all’abbattimento della concentrazione dell’inquinante. Nello specifico,  $k_i$  è la “costante cinetica efficace di degradazione” nel comparto  $i$ , la quale si ottiene da una appropriata media pesata delle costanti cinetiche di degradazione nelle varie fasi presenti all’interno del compartimento in esame. Infine,  $S(\mathbf{r}, t)\delta_{i,i^*}$  è l’eventuale contributo di *source*, ossia di immissione diretta (atto di inquinamento) in ambiente. Questo termine compare solo quando si considera il compartimento coinvolto direttamente dal fenomeno di immissione. La funzione  $S(\mathbf{r}, t)$  è tale che  $S(\mathbf{r}, t)\Delta V$  dà il tasso di immissione di inquinante all’interno della piccola celletta di volume  $\Delta V$  contenente il punto  $\mathbf{r}$ . La condizione che l’immissione si ha solo se il punto  $\mathbf{r}$  appartiene al compartimento  $i^*$  è espressa dalla presenza del fattore “Delta di Kronecker”  $\delta_{i,i^*}$ :

$$\delta_{i,i^*} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = i^* \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Integrando Eq. (1) membro a membro sui punti  $\mathbf{r}$  appartenenti al compartimento  $i$  in esame, si ottiene la seguente espressione:

$$\frac{\partial \int_{V_i} d\mathbf{r} C_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \int_{V_i} d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{J}^i(\mathbf{r}, t) - \int_{V_i} d\mathbf{r} C_i(\mathbf{r}, t) + \delta_{i,i^*} \int_{V_i} d\mathbf{r} S(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

Il termine  $\int_{V_i} d\mathbf{r} C_i(\mathbf{r}, t)$  corrisponde alla quantità (massa) di inquinante presente nel comparto  $i$  al tempo  $t$ :

$$\int_{V_i} d\mathbf{r} C_i(\mathbf{r}, t) = m_i(t)$$

Il termine  $\int_{V_i} d\mathbf{r} S(\mathbf{r}, t)$  rappresenta invece il tasso di immissione in ambiente, e può assumere solo due valori:

$$\int_{V_i} d\mathbf{r} S(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} E(t) & \text{se } i = i^* \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

in cui  $E(t)$  è la quantità di inquinante immessa nell’ambiente nell’unità di tempo. Applicando il teorema della divergenza di Stokes<sup>6</sup>, possiamo sostituire l’integrale di volume della divergenza di  $\mathbf{J}^i(\mathbf{r}, t)$  con l’integrale di superficie del flusso di  $\mathbf{J}^i(\mathbf{r}, t)$  attraverso la superficie (orientata verso l’esterno) che delimita la regione di spazio occupata dal compartimento  $i$ . Il risultato è il seguente:

---

<sup>6</sup>Il teorema di Stokes è un enunciato riguardante l’integrazione di forme differenziali del calcolo vettoriale.

$$\int_{V_i} d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{J}^i(\mathbf{r}, t) \equiv \Phi_{sink}^i(t) + \sum_{j \neq i} F_{i \rightarrow j}(t)$$

dove con il termine  $\Phi_{sink}^i(t)$  si intende il flusso di fuoriuscita *irreversibile* dell'inquinante, dal compartimento in esame, verso l'esterno dell'intera regione di controllo. Esempi di questo meccanismo possono essere:

- uscita dal compartimento *aria* verso la stratosfera,
- seppellimento dell'inquinante in strati profondi del terreno che lo immobilizzano e non lo rendono più disponibile,
- seppellimento dell'inquinante in sedimenti.

Con il termine  $\sum_{j \neq i} F_{i \rightarrow j}(t)$  si intende invece l'insieme di tutti i processi di trasferimento dell'inquinante dal comparto *i* in esame verso tutti gli altri compartimenti ad esso collegati; il trasferimento avviene attraverso le interfacce che separano le fasi appartenenti a due compartimenti collegati. Il termine  $F_{i \rightarrow j}(t)$  corrisponde alla quantità di inquinante che passa dal compartimento *i* al compartimento *j* nell'unità di tempo. Tale tasso di trasferimento è riferito all'istante *t* in quanto può variare nel tempo. Invertendo il verso del trasferimento vale ovviamente che  $F_{j \rightarrow i}(t) = -F_{i \rightarrow j}(t)$ .

Nel nostro modello assumiamo che sia i vari processi che comportano l'eliminazione irreversibile dell'inquinante per fuoriuscita dalla regione di controllo, sia i processi di trasferimento tra compartimenti, siano esprimibili mediante contributi del primo ordine in cui entrano delle costanti cinetiche efficaci *indipendenti* dal tempo. Questa idea viene giustificata ed elaborata in Appendice A. In particolare, per quanto riguarda i processi di trasferimento tra compartimenti assumiamo che sia lecito adottare la seguente forma matematica per  $F_{i \rightarrow j}(t)$ :

$$F_{i \rightarrow j}(t) = -k_{i \rightarrow j} m_i(t) \quad (3)$$

in cui  $k_{i \rightarrow j}$  è una sorta di “costante cinetica del primo ordine” dipendente dalle fasi presenti nei due compartimenti, dalle proprietà chimico-fisiche dell'inquinante e delle fasi<sup>7</sup>, e da una serie di parametri ambientali di difficile valutazione. Analogamente, per i processi di fuoriuscita irreversibile dalla regione di controllo assumiamo sia lecito porre (si veda l'Appendice A)

$$\Phi_{sink}^i(t) = -k_i^{sink} m_i(t) \quad (4)$$

Sulla base delle assunzioni fatte, dalla Eq. (2) segue che il tasso di variazione della quantità di inquinante all'interno del compartimento *i* è espresso come:

---

<sup>7</sup> In particolare, per quanto riguarda le proprietà chimico-fisiche saranno rilevanti le costanti di ripartizione tra le fasi (ad esempio aria-acqua  $K_{AW}$ , fase organica-acqua  $K_{OW}$ , acqua suolo  $K_{SW}$ ) e i coefficienti di diffusione dell'inquinante negli strati stagnanti alle interfacce tra fasi a contatto.

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -k_i^{sink} m_i(t) - \left( k_i + \sum_{j \neq i} k_{i \rightarrow j} \right) m_i(t) + \sum_{j \neq i} k_{j \rightarrow i} m_j(t) + E(t) \delta_{i,i^*} \quad (5)$$

Ad ogni compartimento è associata un'equazione differenziale del tipo Eq. (5). L'insieme delle  $N$  equazioni, tanti sono infatti i compartimenti presenti nella regione di controllo, può essere posto in forma matriciale come segue:

$$\frac{d\mathbf{m}(t)}{dt} = -\mathbf{R} \mathbf{m}(t) + E(t) \mathbf{b} \quad (6)$$

dove  $\mathbf{m}(t)$  è il vettore-colonna con le quantità di inquinante che al tempo  $t$  sono presenti nei vari compartimenti, mentre  $\mathbf{b}(t)$  è il vettore-colonna con tutti valori pari a zero ad eccezione di un 1 in corrispondenza del compartimento nel quale avviene l'immissione di inquinante:

$$\mathbf{m}(t) = \begin{bmatrix} m_1(t) \\ m_2(t) \\ \dots \\ m_i(t) \\ \dots \\ m_{i^*}(t) \\ \dots \\ m_N(t) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{b}(t) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ \dots \\ 1 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Infine,  $\mathbf{R}$  è la matrice quadrata  $N \times N$  con elementi

$$R_{ij} = \delta_{i,j} \left( k_i + k_i^{sink} + \sum_{n \neq i} k_{i \rightarrow n} \right) - (1 - \delta_{i,j}) k_{j \rightarrow i} \quad (8)$$

In gergo, il sistema di equazioni differenziali ordinarie (ODE) in Eq. (6) prende il nome di “*master equation*”. La soluzione di Eq. (6), tenendo presente le Eqs. (7) e (8) e assegnando una condizione iniziale  $\mathbf{m}(0)$  al tempo-zero, consente di ottenere le quantità di inquinante nei vari compartimenti ad ogni istante futuro. Dividendo per il volume dei compartimenti si ottengono infine le concentrazioni volumetriche medie al dato istante.

Nei paragrafi successivi verranno descritti i due casi limite ai quali il nostro modello è stato applicato: evoluzione con tasso di produzione  $E$  costante, ed evoluzione con tasso  $E(t)$  dipendente dal tempo.

## 3.2 Stato stazionario

### 3.2.1 Soluzione matematica

Nel caso in cui il tasso di immissione sia costante nel tempo, cioè  $E(t) \equiv E$ , sui tempi infinitamente lunghi si raggiunge lo stato stazionario (apice ‘ss’ nel seguito) in cui la quantità di

inquinante in ogni compartimento non varia più. Tale situazione è chiaramente irrealistica se l'inquinante è molto persistente in quanto lo stato stazionario verrebbe raggiunto (entro uno scarto stabilito a priori) in un tempo molto lungo nell'arco del quale, ragionevolmente, il tasso di produzione varierebbe o addirittura la produzione dell'inquinante verrebbe interrotta.

Nonostante la situazione di stato stazionario non sia rappresentativa della realtà, la sua analisi è stata comunque da noi effettuata con lo scopo di supportare lo studio condotto da Martin Scheringer e collaboratori [1]. Con la loro analisi, gli autori sollecitano la comunità scientifica a rivolgere l'attenzione alla caratteristica della persistenza come fattore intrinseco di rischio.

Ponendo uguale a zero, nel limite  $t \rightarrow \infty$ , le componenti del vettore  $d\mathbf{m}(t)/dt$  in Eq. (6), si ottiene  $\mathbf{R} \mathbf{m}^{ss} = E \mathbf{b}$ , dalla quale ricaviamo le quantità di inquinante allo stato stazionario nei vari compartimenti. Tenendo presente la forma del vettore  $\mathbf{b}$  data in Eq. (7) si ottiene:

$$m_i^{ss} = E \cdot (\mathbf{R}^{-1})_{i,i^*} \quad (9)$$

dove  $\mathbf{R}^{-1}$  è la matrice inversa della matrice quadrata  $\mathbf{R}$  definita in Eq. (8).<sup>8</sup> Dividendo per il volume si ricava la concentrazione media allo stato stazionario nel comparto  $i$ -esimo:

$$C_i^{ss} = \frac{m_i^{ss}}{V_i} \quad (10)$$

Sommando le quantità di inquinante presenti nei vari compartimenti è possibile determinare la quantità totale di inquinante presente nell'ambiente allo stato stazionario:

$$m_{TOT}^{ss} = \sum_i m_i^{ss} = E \sum_i (\mathbf{R}^{-1})_{i,i^*} \quad (11)$$

Osserviamo che le singole quantità di inquinante, e quindi anche il totale, sono direttamente proporzionali al tasso di immissione  $E$ . Possiamo inoltre esprimere la frazione ponderale  $f_i$  di inquinante nel comparto  $i$ -esimo:

$$f_i = \frac{m_i^{ss}}{m_{TOT}^{ss}} = \frac{(\mathbf{R}^{-1})_{i,i^*}}{\sum_i (\mathbf{R}^{-1})_{i,i^*}} \quad (12)$$

Le frazioni ponderali non dipendono dal tasso di produzione  $E$ .

Infine, avendo a disposizione le frazioni ponderali e le costanti cinetiche di degradazione nei singoli compartimenti, possiamo esprimere il *tempo di persistenza* ( $\tau_p$ ) dell'inquinante nella regione di controllo. Tale tempo è definito come il rapporto tra la quantità totale di inquinante allo stato stazionario e la somma di tutti i tassi di smaltimento per degradazione chimica/biochimica[1].

Matematicamente:

$$\tau_p = \frac{1}{\sum_i f_i k_i} = \frac{\sum_i (\mathbf{R}^{-1})_{i,i^*}}{\sum_i f_i \cdot (\mathbf{R}^{-1})_{i,i^*}} \quad (13)$$

<sup>8</sup> Si dimostra che la matrice  $\mathbf{R}$  è effettivamente invertibile (il suo determinante è diverso da zero).



### 3.2.2 Calcoli esplorativi

Per analizzare quantitativamente le varie caratteristiche dello stato stazionario abbiamo svolto dei calcoli con un semplice modello a tre compartimenti. La scelta di limitarci a tre compartimenti, oltre alla evidente semplicità, risiede nel fatto che nei comuni “modelli di mondo” si adottano effettivamente tre compartimenti, e precisamente aria (A), acqua superficiale (W) e suolo (S). Nei nostri calcoli abbiamo assegnato i seguenti volumi (espressi in unità non specificate) che rispecchiano i rapporti tra di essi su scala planetaria:

$$V_1 = 1 \quad (\text{pensato come compartimento A})$$

$$V_2 = 10^{-2} \quad (\text{pensato come compartimento W})$$

$$V_3 = 10^{-5} \quad (\text{pensato come compartimento S})$$

I valori delle costanti cinetiche di degradazione ( $k_i$ ) e di trasferimento compartimento-compartimento ( $k_{i \rightarrow j}$ ) sono stati assegnati casualmente nella forma  $10^x$  con esponente  $x$  generato in modo random nell'intervallo tra -8 e +8 con distribuzione uniforme. Si coprono pertanto ben 16 ordini di grandezza per ogni costante cinetica. Questa modalità ci consente di esplorare il comportamento allo stato stazionario coprendo un'ampia casistica in quanto ogni set di costanti corrisponde ad una diversa *istanza* di sistema. Nelle simulazioni, le costanti dei processi di *sink* sono state poste pari a zero per semplicità. Il numero di istanze generate è stato pari a 1000. I calcoli sono stati svolti mediante un codice sviluppato appositamente insieme al relatore della tesi. Avendo a disposizione 1000 esiti del calcolo, sono state poi costruite varie rappresentazioni diagrammando coppie di grandezze l'una rispetto all'altra al fine di trovare delle correlazioni interessanti e di validità generale. In particolare, siamo giunti al risultato che la concentrazione allo stato stazionario, all'interno del compartimento nel quale avviene l'immissione dell'inquinante (il compartimento 1), è confinata tra un limite inferiore e un limite superiore:

$$\frac{E}{V_1 \cdot (k_1 + S)} \leq C_1^{ss} \leq \frac{E}{V_1 k_1} \quad (14)$$

in cui  $S$  è la *costante cinetica di trasferimento complessivo* dal compartimento 1 verso gli altri due compartimenti:

$$S = k_{1 \rightarrow 2} + k_{1 \rightarrow 3}$$

Si è poi verificato che la relazione Eq. (14) rimane valida per un numero arbitrario di compartimenti, semplicemente ponendo  $S = \sum_{j \neq 1} k_{1 \rightarrow j}$ . Purtroppo non sono state individuate relazioni generali per le concentrazioni nei compartimenti nei quali non viene prodotto l'inquinante ( $C_2^{ss}$  e  $C_3^{ss}$ ).

Il confinamento espresso dalla Eq. (14) appare evidente in Fig. 2, dove i punti rossi rappresentano le singole istanze. Si noti l'uso della scala logaritmica sia in ascissa che in ordinata. Le linee tratteggiate corrispondono ai limiti inferiore e superiore.

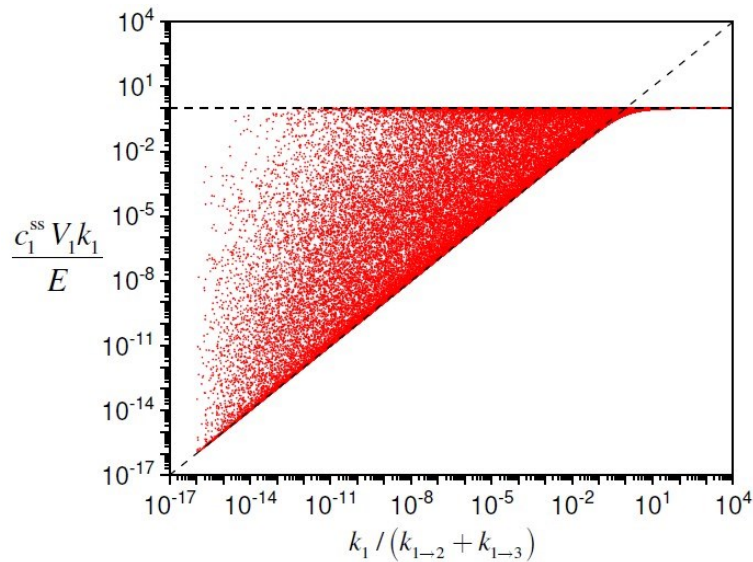


Figura 2. Validazione di Eq. (14) per un sistema a tre compartimenti con immissione nel compartimento 1. I punti rossi sono 1000 istanze di un tale sistema generate casualmente. Le linee tratteggiate corrispondono ai limiti inferiore e superiore. Si noti che la scala è logaritmica sia in ascissa che in ordinata.

In base al valore relativo di  $S$  e  $k_1$  ci si può trovare in diverse situazioni:

- a) Quando  $S \ll k_1$ , la fuoriuscita di inquinante dal compartimento 1 (verso 2 e 3) è molto più lenta della degradazione, dunque lo stato stazionario che si instaura nel compartimento 1 non risente del trasferimento verso gli altri compartimenti. Di fatto, è come se gli altri due compartimenti non ci fossero. In questo caso si ha  $C_1^{ss} \simeq \frac{E}{V_1 k_1}$  e le istanze si collocano in prossimità del limite superiore in Eq. (14).
- b) Quando  $S \gg k_1$ , la fuoriuscita di inquinante dal compartimento è molto più rapida della degradazione. In questo caso, l'equazione (14) ci dice soltanto che  $C_1^{ss}$  si colloca tra il valore  $\frac{E}{V_1 S}$  e il valore  $\frac{E}{V_1 k_1}$ . Di fatto, questi due limiti sono molto distanziati l'uno dall'altro proprio perché si sta assumendo  $S \gg k_1$ . Senza fare il calcolo esplicitamente, non possiamo però stabilire dove si colloca la specifica istanza.

Tra le due situazioni a) e b), la più rilevante è la b) in quanto riguarda proprio inquinanti molto persistenti (il caso di interesse in questo studio) per i quali la degradazione è certamente molto più lenta dei processi di trasferimento tra compartimenti. Purtroppo, in tale situazione l'Eq. (14), per quanto in sé interessante, non è particolarmente informativa. Si è quindi optato per una analisi mirata e specifica proprio per la situazione di inquinanti molto persistenti. Tale analisi è discussa nel seguito.

### 3.2.3 Soluzione approssimata per inquinanti molto persistenti

Gli inquinanti molto persistenti sono caratterizzati da costanti di degradazione ( $k_i$ ) molto inferiori rispetto alle costanti di trasferimento tra i compartimenti (le varie  $k_{i \rightarrow j}$ ). In Appendice B si dimostra che per questa tipologia di inquinanti è possibile quantificare la concentrazione allo stato stazionario nei vari compartimenti mediante la seguente approssimazione:

$$C_i^{ss} \simeq \frac{f_i^{(0)}}{V_i \bar{k}} E \quad (15)$$

in cui  $f_i^{(0)}$  è la frazione di inquinante nel compartimento  $i$ -esimo nella situazione ipotetica di assenza di *degradazione* e di *produzione* di inquinante, cioè nel caso di ripartizione (di una generica quantità di inquinante) in un sistema *chiuso* dove sono attivi solo i processi di trasferimento tra compartimenti. La costante di degradazione media  $\bar{k}$  che entra in Eq. (15) risulta essere la seguente media pesata delle varie costanti di degradazione:

$$\bar{k} = \sum_i f_i^{(0)} k_i \quad (16)$$

La fondatezza della relazione (15) è dimostrata da calcoli i cui esiti sono mostrati in Fig. 3 per il sistema a tre compartimenti già descritto. Per i calcoli si è posto  $E = 1$  in unità di misura qui irrilevanti e non specificate. I vari pannelli in figura riportano i punti  $C_i^{ss} V_i / E$  contro  $f_i^{(0)} / \bar{k}$  per 1000 istanze di sistema e considerando l'insieme dei tre compartimenti. Le costanti cinetiche e le costanti di trasferimento sono state generate in modo casuale nella forma  $k_i = 10^x$  e  $k_{i \rightarrow j} = 10^y$  con esponenti  $x$  e  $y$  generati in modo random negli intervalli  $[x_{min}, x_{max}]$  e  $[y_{min}, y_{max}]$  indicati nella didascalia della figura. Nel passare dal pannello a) al pannello b) e infine al c), i processi di degradazione diventano progressivamente più lenti rispetto ai processi di trasferimento tra compartimenti e infatti, come previsto dalla Eq. (15), si nota che i punti risultano sempre più confinati a ridosso della diagonale (quindi la Eq. (15) diventa un'approssimazione sempre più buona).

L'equazione (15) ci dice che per quanto il tasso di produzione  $E$  sia basso, se l'inquinante è molto persistente e la costante media  $\bar{k}$  è sufficientemente bassa, allora la concentrazione  $C_i^{ss}$  può eccedere l'eventuale valore-soglia dettato dai limiti di legge, o comunque eccedere un valore potenzialmente critico.

In breve, a parità di  $E$ , più l'inquinante è persistente ( $\bar{k}$  bassa), più il tempo necessario per raggiungere lo stato stazionario sarà lungo, ma più saranno elevate le concentrazioni  $C_i^{ss}$ . A questa stessa conclusione, del resto intuitiva, erano giunti anche gli autori del lavoro in ref. [1].

Come già affermato, l'analisi dello stato stazionario è semplice ma poco utile proprio perché un inquinante molto persistente impiegherebbe un tempo estremamente lungo a raggiungere tale stato, mentre è plausibile che il tasso di immissione  $E(t)$  subisca delle variazioni nel tempo fino al totale azzeramento dovuto a cessazione della produzione di quel prodotto chimico. Si rende dunque necessario improntare uno studio del caso transiente in modo da poter rappresentare una situazione più realistica.

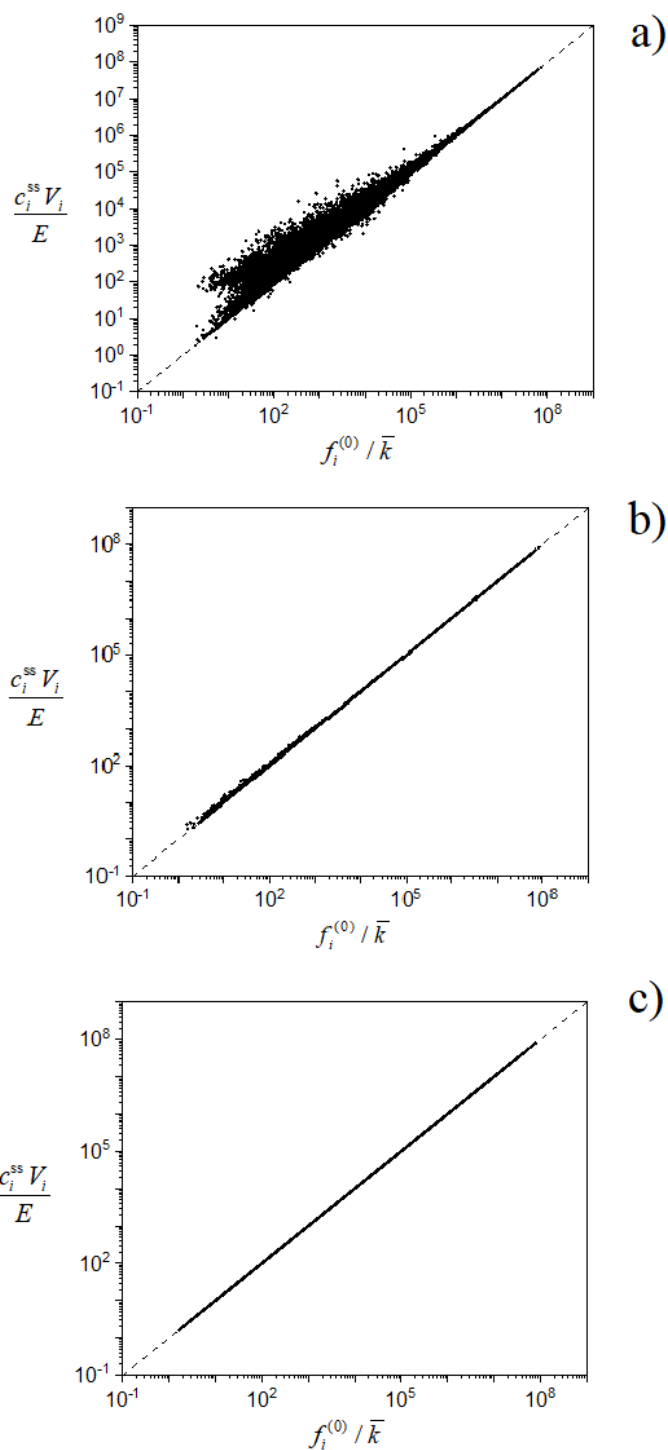


Figura 3. Validazione di Eq. (15) per un sistema a tre compartimenti con immissione nel compartimento 1. I punti rappresentano la globalità dei valori per i tre compartimenti in 1000 istanze di un tale sistema generate casualmente. Si noti che la scala è logaritmica sia in ascissa che in ordinata. Le linee tratteggiate hanno pendenza 1 in tale rappresentazione. Le costanti cinetiche e le costanti di trasferimento sono state assegnate in modo casuale nella forma  $k_i = 10^x$  e  $k_{i \rightarrow j} = 10^y$  con esponenti  $x$  e  $y$  generati in modo random negli intervalli  $[x_{min}, x_{max}]$  e  $[y_{min}, y_{max}]$ . Nel pannello a) l'esponente  $x$  varia nell'intervallo  $[-8, -4]$  mentre  $y$  varia in  $[-6, -2]$ ; nel pannello b) l'esponente  $x$  varia in  $[-8, -4]$  mentre  $y$  varia in  $[-4, 0]$ ; nel pannello c) l'esponente  $x$  varia in  $[-8, -4]$  mentre  $y$  varia in  $[0, +4]$ . Nel passare dal pannello a) al pannello b) e infine al c), i processi di degradazione diventano progressivamente più lenti rispetto ai processi di trasferimento.

### 3.3 Evoluzione temporale completa

#### 3.3.1 Soluzione matematica

Consideriamo il caso in cui il tasso di introduzione dell'inquinante in ambiente varia nel tempo. Questa è infatti la situazione più realistica in cui  $E(t)$  può subire delle variazioni sia sulla scala dei tempi lunghi che nell'arco delle ventiquattro ore<sup>9</sup>.

Per determinare la quantità di inquinante nei vari compartimenti *in funzione del tempo* è necessario ripartire dalla Eq. (6) che qui riscriviamo per comodità di lettura:

$$\frac{d\mathbf{m}(t)}{dt} = -\mathbf{R} \mathbf{m}(t) + E(t) \mathbf{b} \quad (6)$$

Prendendo come condizione iniziale l'assenza di inquinante in ogni compartimento, cioè ponendo  $\mathbf{m}(0) = \mathbf{0}$  con  $\mathbf{0}$  il vettore-colonna con tutti zeri, la soluzione formale di Eq. (6) è la seguente:

$$m_i(t) = \int_0^t dt' E(t') \cdot (e^{-(t-t')\mathbf{R}})_{i,i^*} \quad (17)$$

in cui compare la matrice esponenziale  $e^{-(t-t')\mathbf{R}}$ .<sup>10</sup> Per svolgere il calcolo di tale esponenziale si ricorre all'espansione della matrice  $\mathbf{R}$  sulla base dei suoi *autovettori* e *autovalori*. L'equazione agli autovalori-autovettori è la seguente:

$$\mathbf{R}\mathbf{V} = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}$$

con  $\mathbf{V}$  matrice quadrata  $N \times N$  (ricordiamo che  $N$  è il numero di compartimenti) le cui colonne sono gli autovettori di  $\mathbf{R}$ , e con  $\mathbf{\Lambda}$  la matrice diagonale i cui elementi diagonali sono gli autovalori  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$  associati agli autovettori. L'esponenziale di matrice che entra nell'integrale in Eq. (17) diventa  $e^{-(t-t')\mathbf{R}} = \mathbf{V}e^{-(t-t')\mathbf{\Lambda}}\mathbf{V}^{-1}$ . Questa forma è agevole in quanto l'esponenziale della matrice diagonale  $-(t-t')\mathbf{\Lambda}$  corrisponde alla matrice diagonale con elementi  $e^{-(t-t')\lambda_1}, e^{-(t-t')\lambda_2}, \dots, e^{-(t-t')\lambda_N}$  sulla diagonale. Tramite questo espediente matematico, si giunge all'espressione finale per la quantità di inquinante nel generico compartimento  $i$ -esimo al tempo  $t$ . In termini di concentrazioni medie si ottiene

$$C_i(t) = \frac{1}{V_i} \sum_{n=1}^N W_n^{(i)} \cdot e^{-\lambda_n t} \int_0^t dt' E(t') e^{\lambda_n t'} \quad (18)$$

in cui

<sup>9</sup> Si prenda in considerazione, ad esempio, una fabbrica che produce sostanze inquinanti come elementi di scarto. Il tasso di immissione subirà delle variazioni nelle 24h in relazione ai turni lavorativi.

<sup>10</sup> L'esponenziale di una matrice quadrata  $\mathbf{M}$  corrisponde alla seguente serie infinita:

$$e^{\mathbf{M}} = \mathbf{I} + \mathbf{M} + \frac{1}{2}\mathbf{M}^2 + \frac{1}{6}\mathbf{M}^3 + \dots + \frac{1}{n!}\mathbf{M}^n + \dots$$

dove con  $\mathbf{I}$  si indica la matrice identità (matrice diagonale con valori 1 sulla diagonale).

$$W_n^{(i)} = V_{i,n}(\mathbf{V}^{-1})_{n,i^*}$$

L'equazione (18) vale in generale per qualsiasi forma del tasso di produzione di inquinante  $E(t)$  nel compartimento  $i^*$  (la relazione vale anche nel caso speciale di tasso costante  $E$ ).

### 3.3.2 Soluzione approssimata per inquinanti molto persistenti

Elaborando Eq. (18) è possibile ricavare un'approssimazione valida per inquinanti molto persistenti, cioè se i processi di degradazione sono trascurabili rispetto ai processi di trasferimento tra i comparti. La derivazione è fornita in Appendice B. Il risultato è il seguente:

$$C_i(t) \simeq \frac{f_i^{(0)}}{V_i} \cdot e^{-\bar{k}t} \int_0^t dt' E(t') e^{-\bar{k}t'} \quad (19)$$

in cui le frazioni ponderali  $f_i^{(0)}$  sono già state introdotte in sezione 3.3.1 e la costante di degradazione media  $\bar{k}$  è già stata definita in Eq. (16).

La validità dell'equazione (19) è dimostrata nelle figure 4 e 5 per lo stesso sistema a tre compartimenti già descritto. L'immissione dell'inquinante avviene ancora nel compartimento 1. Nel caso di Fig. 4, il tasso di produzione ha l'andamento temporale  $E(t) = t e^{-t}$  fino a  $t = 5$ , e poi valore nullo per i tempi successivi. Nel caso di Fig. 5, per il tasso di produzione abbiamo scelto la forma più irregolare prodotta dalla funzione  $E(t) = t e^{-[1+0.2 \cos(5t)]}$  fino a  $t = 5$ , e poi valore nullo per i tempi successivi.

I profili di  $E(t)$  sono mostrati nei pannelli a) delle figure. I pannelli b) e c) mostrano i profili esatti di  $C_1(t)$  calcolati con Eq. (18) (linee continue nere) e i profili approssimati calcolati con Eq. (19) (linee tratteggiate rosse). Le costanti di degradazione sono state generate nella forma  $k_i = 10^x$  con esponente  $x$  generato casualmente tra -4 e +1. Anche le costanti di trasferimento tra compartimenti sono state generate casualmente secondo  $k_{i \rightarrow j} = 10^y$ . Per i profili nel pannello b) l'esponente  $y$  è stato generato tra +1 e +4, mentre per i profili nel pannello c) l'esponente  $y$  è stato generato tra -2 e +1. Nella situazione del pannello b), le  $k_{i \rightarrow j}$  sono sicuramente nettamente maggiori delle  $k_i$ , mentre nel caso del pannello c) può esserci un parziale *overlap*. Infatti, nel pannello b) i profili esatto e approssimato sono praticamente indistinguibili l'uno dall'altro in quanto l'assunzione per la validità di Eq. (19) è soddisfatta, mentre nel caso del pannello c), come atteso a priori, l'approssimazione non è buona.

Osserviamo che Eq. (19) è un'ottima approssimazione indipendentemente dal profilo di  $E(t)$  purché l'assunzione di base, cioè che i processi di degradazione siano molto più lenti dei processi di trasferimento tra compartimenti, sia valida.

Nel caso di inquinanti molto persistenti, l'equazione (19) consente di ricavare un ulteriore risultato importante. Indichiamo con  $t_{\text{stop}}$  il tempo al quale la produzione dell'inquinante cessa, ad esempio perché sono stati riconosciuti i suoi effetti nocivi. Se vale la seguente condizione,

$$\bar{k} \leq \frac{0.01}{t_{\text{stop}}} \quad (20)$$

allora i termini esponenziali  $e^{-\bar{k}t}$  e  $e^{-\bar{k}t'}$  sono prossimi al valore 1 entro uno scarto del 1% e pertanto Eq. (19) si riduce a

$$C_i(t) \simeq \begin{cases} \frac{f_i^{(0)}}{V_i} \int_0^t dt' E(t') & \text{per } 0 \leq t \leq t_{\text{stop}} \\ \frac{f_i^{(0)}}{V_i} \cdot m_E \cdot e^{-\bar{k}t} & \text{per } t \geq t_{\text{stop}} \end{cases} \quad (21)$$

in cui  $m_E$  è la quantità totale di inquinante immessa nell'ambiente fino al tempo  $t_{\text{stop}}$  :

$$m_E = \int_0^{t_{\text{stop}}} dt' E(t')$$

La condizione in Eq. (20) è certamente soddisfatta se l'inquinante in esame è sufficientemente persistente. Ad esempio, se  $t_{\text{stop}}$  è dell'ordine alcuni anni, è sufficiente che i tempi di dimezzamento dell'inquinante nei vari compartimenti siano delle decine di anni, cosa ragionevole se si pensa ad inquinanti della classe dei PFAS. Se Eq. (20) è soddisfatta, allora Eq. (21) è valida e ci dice che, *indipendentemente* dal profilo temporale del tasso di immissione, si raggiunge il massimo di concentrazione a  $t_{\text{stop}}$  (pari a  $f_i^{(0)} m_E / V_i$ ) e poi la concentrazione decresce molto lentamente secondo un decadimento esponenziale regolato dalla costante media  $\bar{k}$ .

### 3.3.3 Discussione del risultato finale

In conclusione, con riferimento all'approssimazione finale data in Eq. (20), è possibile affermare che per un inquinante molto persistente la concentrazione massima raggiunta in ambiente dipende da molteplici fattori:

- 1) quantità totale di inquinante immessa in ambiente,
- 2) volume del compartimento  $i$ -esimo in esame,
- 3) frazione ponderata  $f_i^{(0)}$  in assenza di processi di degradazione e di *sink*.

Mentre 1) e 2) sono fattori facilmente conoscibili/stimabili (l'inquinamento è infatti determinato dall'attività umana e i volumi dei compartimenti sono quantificabili), le frazioni ponderate  $f_i^{(0)}$  sono regolate dai processi di trasferimento tra compartimenti. Tali frazioni vengono quindi a dipendere dalle "costanti cinetiche"  $k_{i \rightarrow j}$  le quali, nell'assunzione che esse possano effettivamente essere definite, dipendono dalle caratteristiche chimico-fisiche della specie e da una moltitudine di parametri ambientali (si veda l'Appendice A).

Va detto che, a nostro avviso, l'effetto della ripartizione tra i compartimenti non è stato pienamente trattato dagli autori del lavoro ref. [1]. Il nostro risultato finale, ossia l'Eq. (21), ne tiene invece conto attraverso le frazioni ponderali  $f_i^{(0)}$ .

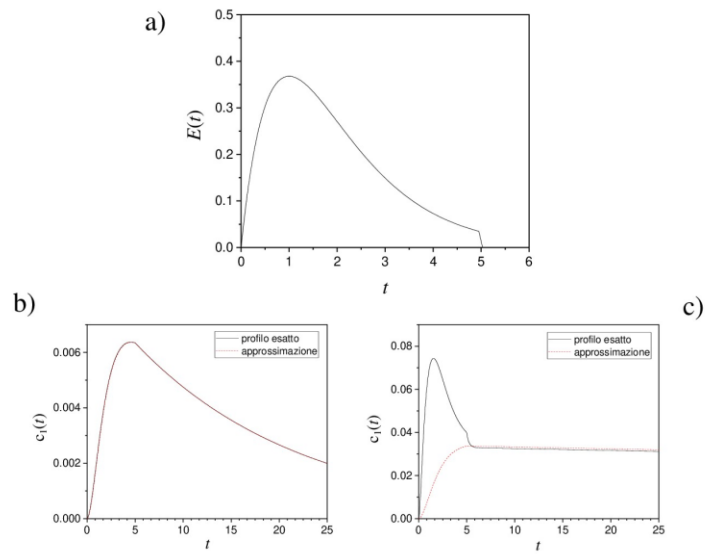


Figura 4. Validazione di Eq. (19) per il sistema tre compartimenti con immissione nel compartimento 1 e tasso di produzione con profilo temporale mostrato nel pannello a). I pannelli b) e c) mostrano il profilo temporale esatto della concentrazione nel compartimento 1 calcolato con Eq. (18) (linea nera continua) e il profilo approssimato calcolato con Eq. (19) (linea rossa tratteggiata). Nel caso del pannello b) i processi di degradazione sono certamente molto più lenti dei processi di trasferimento tra compartimenti, mentre nel caso del pannello c) tale separazione viene a mancare.

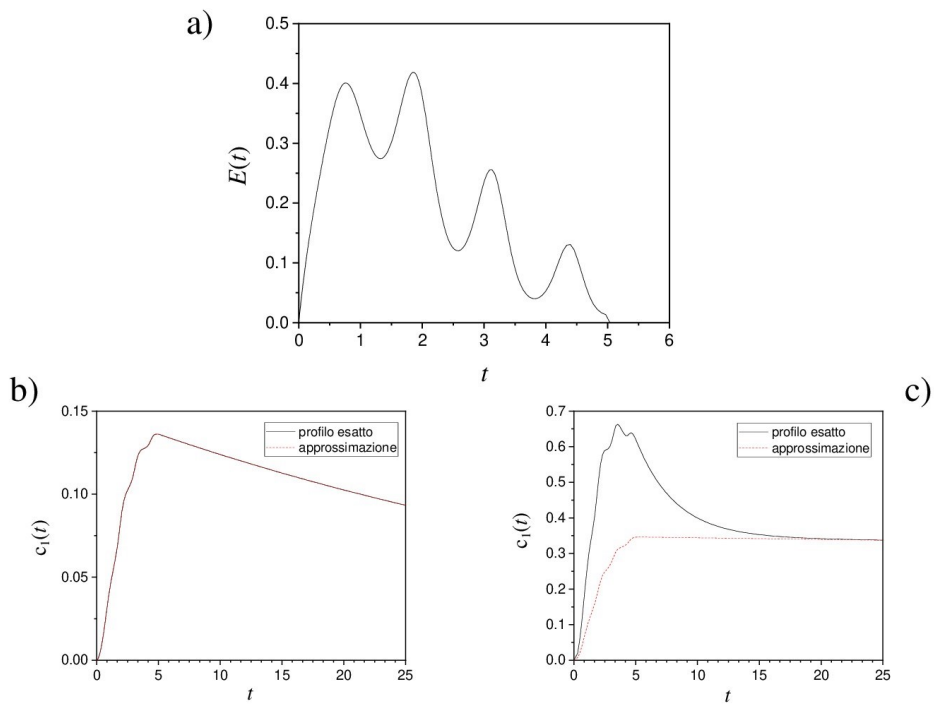


Figura 5. Come in Figura 4, qui per il diverso profilo temporale di  $E(t)$  mostrato nel pannello a).



## 4. CONCLUSIONI

La valutazione del rischio associato alla presenza in ambiente di una data specie chimica è indubbiamente correlato alla *tossicità*, alla capacità di *bioaccumularsi* nei tessuti, e alla sua *persistenza*. Secondo la Convenzione di Stoccolma, un inquinante è ritenuto problematico per la salute umana e l'ambiente se possiede *tutte e tre* queste caratteristiche. In tempi recenti, sulla base di un puro criterio di precauzione, Martin Scheringer e collaboratori hanno invece proposto la tesi per cui *la sola* persistenza è un indicatore di rischio ambientale [1, 2].

Il presente studio nasce con l'idea di supportare la tesi di Scheringer. Per fare ciò, abbiamo considerato il problema generale in cui una specie inquinante si ripartisce tra un numero  $N$  generico di compartimenti presenti in una data regione di interesse. Il modello dinamico sviluppato considera il trasporto all'interno dei compartimenti, i vari meccanismi di trasferimento tra compartimenti, i processi di fuoriuscita irreversibile dalla regione (*sink*), i processi di produzione di inquinante (*source*), e ovviamente la degradazione chimica/biochimica nei vari compartimenti. Sulla base di alcune assunzioni semplificatrici, e considerando per semplicità l'immissione in un solo compartimento, l'elaborazione matematica ha condotto al sistema di equazioni differenziali in Eq. (6), il quale descrive l'evoluzione nel tempo delle concentrazioni dell'inquinante nei vari compartimenti. Successivamente, sono stati analizzati due casi specifici: lo stato stazionario raggiungibile se il tasso di immissione è costante, e l'evoluzione transiente nel caso di tasso variabile nel tempo. Per la caratterizzazione numerica si è poi optato per un semplice sistema a tre compartimenti, ad esempio identificabili con gli usuali Aria (A), Acqua superficiale (W) e Suolo (S) tipicamente considerati nei "modelli di mondo". I calcoli sono stati svolti mediante un codice sviluppato appositamente per questo lavoro, in linguaggio di programmazione FORTRAN, insieme al relatore della tesi.

L'analisi dello stato stazionario è certamente poco realistica ma utile come supporto della tesi di Scheringer. Tra i vari risultati da noi ottenuti, l'Eq. (15) stabilisce infatti che più l'inquinante è persistente (basse costanti cinetiche di degradazione nei vari compartimenti), più il tempo necessario per raggiungere lo stato stazionario sarà lungo, ma più elevate saranno le concentrazioni finali. Il messaggio pratico è che se ad un certo punto si scoprisse che l'inquinante è nocivo, ormai potrebbe essere troppo tardi per porre rimedio. L'analisi transiente è invece più realistica e interessante. In particolare, l'equazione (19) da noi ottenuta, o direttamente l'approssimazione (21), ci dicono che la concentrazione di inquinante nei vari compartimenti cresce fino a quando non si interrompe l'immissione, per poi decadere in modo esponenziale molto lentamente nel tempo. Se la quantità immessa è sufficientemente elevata, in un dato compartimento la concentrazione di inquinante potrebbe superare una soglia potenzialmente critica. L'aspetto interessante è che la concentrazione nei vari compartimenti viene a dipendere da dei fattori di ripartizione (le frazioni ponderali  $f_i^{(0)}$ ) i quali, a nostro avviso, non erano stati pienamente considerati nel lavoro di Scheringer e collaboratori.

In conclusione, la nostra analisi, seppur esplorativa e migliorabile in futuro, supporta l'idea che la sola persistenza chimica sia sufficiente come fattore di rischio ambientale. Questo suggerisce che le normative vigenti andrebbero riviste applicando il principio di precauzione.

## Appendice A- Assunzioni relative ai processi di *sink* e di trasferimento

In questa appendice proponiamo dei semplici modelli per i flussi  $F_{i \rightarrow j}(t)$  e  $\Phi_{sink}^i(t)$  che entrano, rispettivamente, nelle equazioni (3) e (4). I processi di *sink* comportano la fuoriuscita irreversibile di inquinante dalla regione di interesse, mentre i processi di trasferimento sono relativi a tutte le dinamiche che permettono all'inquinante di passare da un compartimento all'altro all'interno della regione di interesse.

L'obiettivo è quello di giustificare il fatto che tali processi sono affini a "processi cinetici del primo ordine" e, allo stesso tempo, di fornire una ragionevole dipendenza delle corrispondenti "costanti cinetiche"  $k_i^{sink}$  e  $k_{i \rightarrow j}$  dai parametri chimico-fisici e geometrici.

### Processi di *sink*.

Per agevolare la trattazione dei processi di *sink*, prendiamo come esempio la fuoriuscita irreversibile di inquinante dalle quote elevate della troposfera verso la stratosfera. Per analogia, lo stesso ragionamento è poi applicabile anche ad altri compartimenti. La situazione è schematizzata in Fig. 6. Si immagina che nell'unità di tempo un volume di aria inquinata fuoriesca dal limite della troposfera e venga rimpiazzato da un uguale volume di aria pura proveniente dalla stratosfera. Nello schema,  $\Delta h$  rappresenta lo spessore dello strato di aria che viene interessato da tale scambio, mentre  $S_A^{out}$  è l'area della superficie che separa il compartimento aria dall'esterno dell'intera regione di interesse.

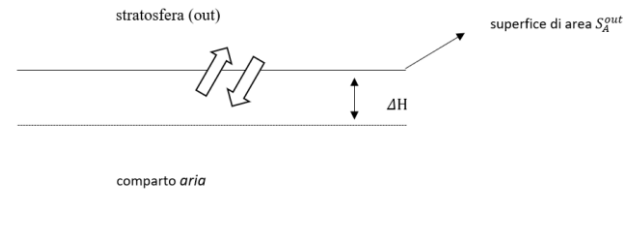


Figura 6. Rappresentazione pittorica della fuoriuscita di inquinante (processo di *sink*) dal compartimento aria.

Il volume di aria che oltrepassa il limite della troposfera, in un lasso di tempo  $\Delta t$ , determina la massa di inquinante ( $\Delta m_A$ ) che fuoriesce dalla regione. Dal punto di vista del compartimento aria, il *tasso di fuoriuscita* è quindi espresso come

$$\frac{\Delta m_A}{\Delta t} = - \frac{C_A^*(t) S_A^{out} \Delta h}{\Delta t} \quad (A1)$$

in cui  $S_A^{out} \Delta h$  corrisponde al volume di aria trasferito verso l'esterno e  $C_A^*(t)$  è la concentrazione di inquinante, al tempo  $t$ , in prossimità del limite della troposfera. Osserviamo che il rapporto  $\Delta h / \Delta t$  corrisponde alla velocità dell'aria, ortogonalmente alla superficie delimitante, in direzione uscente dalla troposfera; indichiamo con  $v_A^{out}$  tale velocità, che in principio è misurabile o stimabile. Esprimiamo ora  $C_A^*(t)$  in termini di concentrazione *media*  $C_A(t)$  dell'inquinante nel compartimento aria allo stesso istante:

$$C_A^*(t) = \alpha_A^*(t) \cdot C_A(t) \equiv \alpha_A^*(t) \cdot \frac{m_A(t)}{V_A} \quad (A2)$$

in cui  $\alpha_A^*(t)$  è l'opportuno fattore di proporzionalità e  $V_A$  è il volume del compartimento aria. L'equazione (A1) diventa quindi

$$\frac{dm_A(t)}{dt} = -\frac{\alpha_A^*(t) \cdot S_A^{out} \cdot v_A^{out}}{V_A} \cdot m_A(t) \quad (A3)$$

L'assunzione importante che facciamo a questo punto è che il fattore  $\alpha_A^*(t)$  sia debolmente dipendente dal tempo, cioè che sia essenzialmente costante. Ciò significa assumere che  $C_A^*(t)$  e  $C_A(t)$  stiano sempre nello stesso rapporto ad ogni istante. Osserviamo ora che la derivata  $dm_A(t)/dt$  corrisponde proprio al tasso di fuoriuscita  $\Phi_{sink}^A(t)$  e quindi, sulla base dell'assunzione appena fatta, possiamo scrivere

$$\frac{dm_A(t)}{dt} \equiv \Phi_{sink}^A(t) \simeq -k_A^{sink} \cdot m_A(t) \quad (A4)$$

in cui

$$k_A^{sink} \equiv \frac{\alpha_A^* \cdot S_A^{out} \cdot v_A^{out}}{V_A} \quad (A5)$$

L'equazione (A4) stabilisce che il fenomeno di *sink* nel compartimento aria è affine ad un "processo cinetico del primo ordine" con "costante cinetica"  $k_A^{sink}$ . Analogamente è possibile ricavare espressioni simili per i processi di *sink* negli altri compartimenti, ad esempio per il "seppellimento" di inquinanti negli strati profondi del terreno o di sedimenti.

#### Processi di trasferimento tra compartimenti.

Possiamo distinguere due tipi di processi di trasferimento tra compartimenti:

- a) *Trasferimento da fase a fase* in cui una fase appartiene al compartimento  $i$  e l'altra fase appartiene al compartimento  $j$ . Questo tipo di trasferimento è mediato dalla diffusione dell'inquinante negli strati stagnanti all'interfaccia tra le due fasi.
- b) *Trasferimento diretto* determinato da processi di "abbattimento" dell'inquinante nel compartimento  $i$ , con deposito dell'inquinante sulla superficie di tale compartimento e passaggio al compartimento  $j$ . Un esempio può essere la pioggia che determina un abbattimento della concentrazione di inquinante in aria (A) e promuove il passaggio ai compartimenti suolo (S) e/o acque superficiali (W).

Nel caso a), il trasferimento è associato a "costanti cinetiche" dipendenti dai parametri chimico-fisici-geometrici all'interfaccia che separa le due fasi. Indichiamo con  $\alpha$  e  $\beta$  due generiche fasi a contatto tra di loro e con  $S_{\alpha\beta}$  l'area dell'interfaccia tra di esse. Lo studio dell'effetto delle interfacce sui processi di trasferimento è stato affrontato in passato dallo studioso Donald Mackay il quale ha proposto due livelli di analisi (*Livello II* e *Livello III*) [10].

Nel Livello II si assume che il passaggio di inquinante all'interfaccia sia molto più rapido di qualsiasi altro processo dinamico. Ponendosi nella situazione di stato quasi-stazionario per quanto riguarda le concentrazioni di inquinante nelle fasi, l'assunzione equivale a dire che non c'è flusso netto di inquinante in un verso (da  $\alpha$  verso  $\beta$ ) o nell'altro (da  $\beta$  verso  $\alpha$ ) e che il rapporto tra le concentrazioni è approssimativamente uguale alla costante di ripartizione all'equilibrio:  $C_\beta(t)/C_\alpha(t) \simeq K_{\alpha,\beta}$ .

Il Livello III è invece più realistico in quanto considera gli strati stagnanti delle due fasi in prossimità dell'interfaccia che le separa. In tali strati le fasi non hanno moto e l'unico processo che consente il passaggio di inquinante da un lato all'altro è il moto Browniano (e quindi, collettivamente, il fenomeno della diffusione). Gli strati stagnanti si oppongono quindi al trasferimento di inquinante applicando una "resistenza" determinata dallo spessore degli strati e dal coefficiente di diffusione dell'inquinante in essi. In tale situazione c'è flusso netto di inquinante in un verso o nell'altro. La Fig. 7 schematizza tale situazione.

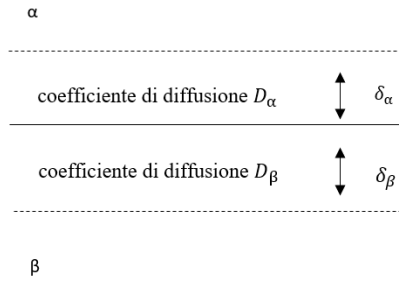


Figura 7. Gli strati stagnanti in prossimità dell'interfaccia tra due fasi a contatto.

Elaborando la teoria del Livello III si giunge a definire le singole resistenze al trasporto come

$$R_\alpha = \frac{\delta_\alpha}{D_\alpha} \quad , \quad R_\beta = \frac{\delta_\beta}{D_\beta}$$

e i tassi di trasferimento da  $\alpha$  verso  $\beta$  e da  $\beta$  verso  $\alpha$  sono affini a processi cinetici del primo ordine:

$$F_{\alpha \rightarrow \beta}(t) = -S_{\alpha\beta} \frac{1}{R_\alpha + R_\beta \cdot K_{\alpha\beta}} C_{\alpha,int}(t)$$

$$F_{\beta \rightarrow \alpha}(t) = -S_{\alpha\beta} \frac{1}{R_\beta + R_\alpha \cdot K_{\beta\alpha}} C_{\beta,int}(t)$$

con  $K_{\beta\alpha} = 1/K_{\alpha\beta}$  e con  $C_{\alpha,int}(t)$  o  $C_{\beta,int}(t)$  le concentrazioni dell'inquinante in prossimità dell'interfaccia. Introduciamo ora i fattori  $\alpha_\alpha(t)$  e  $\alpha_\beta(t)$  che esprimono il rapporto tra la concentrazione dell'inquinante all'interfaccia e quella *media* nell'intera fase:

$$\alpha_\alpha(t) = \frac{C_{\alpha,int}(t)}{C_\alpha(t)} \quad , \quad \alpha_\beta(t) = \frac{C_{\beta,int}(t)}{C_\beta(t)}$$

Nonostante la diffusione negli strati stagnanti sia un processo lento, assumiamo che le concentrazioni all'interfaccia si adeguino rapidamente al cambiamento delle concentrazioni medie, e che i fattori  $\alpha_\alpha(t)$  e  $\alpha_\beta(t)$  siano essenzialmente costanti nel tempo. Sulla base di queste

assunzioni, abbiamo che  $F_{\alpha \rightarrow \beta}(t) \simeq -k_{\alpha \rightarrow \beta} m_{\alpha}(t)$  e  $F_{\beta \rightarrow \alpha}(t) \simeq -k_{\beta \rightarrow \alpha} m_{\beta}(t)$  con “costanti cinetiche”

$$k_{\alpha \rightarrow \beta} \simeq \frac{\alpha_{\alpha}}{R_{\alpha} + R_{\beta} K_{\alpha\beta}} \cdot \frac{S_{\alpha\beta}}{V_{\alpha}}, \quad k_{\beta \rightarrow \alpha} \simeq \frac{\alpha_{\beta}}{R_{\beta} + R_{\alpha} K_{\beta\alpha}} \cdot \frac{S_{\alpha\beta}}{V_{\beta}} \quad (\text{A7})$$

Infine, possiamo identificare le fasi  $\alpha$  e  $\beta$  come le fasi *predominanti* (ai fini del trasferimento), rispettivamente, nel comparto  $i$  e nel comparto  $j$ . Pertanto,  $k_{\alpha \rightarrow \beta}$  fornisce una stima della  $k_{i \rightarrow j}$  mentre  $k_{\beta \rightarrow \alpha}$  dà la  $k_{j \rightarrow i}$ .

Quando si considerano i processi di abbattimento (il caso b) sopra), le costanti di trasferimento possiamo ragionevolmente esprimerle nel seguente modo:

$$k_{i \rightarrow j} \propto \frac{S_{ij}}{V_i} \cdot v_i^{\text{abbattimento}} \quad (\text{A8})$$

con  $v_i^{\text{abbattimento}}$  la velocità di abbattimento dell'inquinante nel compartimento  $i$  (velocità con la quale l'inquinante viene portato sulla superficie che separa il compartimento  $i$  dal compartimento  $j$ ). La costante di proporzionalità non è facilmente identificabile e non è qui specificata.

Tenendo presente che i processi di trasferimento all'interfaccia e di trasferimento diretto per abbattimento sono in prima approssimazione indipendenti l'uno dall'altro, possiamo sommare le costanti cinetiche (A7) e (A8) per produrre la forma generale del flusso di trasferimento tra due compartimenti:

$$F_{i \rightarrow j} \simeq -k_{i \rightarrow j} m_i(t) \quad (\text{A9})$$

con “costante cinetica efficace”

$$k_{i \rightarrow j} \simeq \rho_{i \rightarrow j} \cdot \frac{S_{ij}}{V_i} \quad (\text{A10})$$

in cui  $S_{ij}$  è l'area della superficie tra i compartimenti  $i$  e  $j$ ,  $V_i$  è il volume del compartimento  $i$ , e  $\rho_{i \rightarrow j}$  è un fattore caratteristico complessivo che dipende da:

- fattori chimico-fisici (coefficienti di diffusione dell'inquinante negli strati stagnanti e coefficienti di ripartizione tra le fasi presenti nei due compartimenti);
- fattori geometrici (spessore degli strati stagnanti all'interfaccia tra le fasi nei due compartimenti, superfici di contatto);
- fattori ambientali (velocità di abbattimento nei compartimenti);
- composizione dei compartimenti (quali fasi sono presenti e quali fasi sono predominanti ai fini del trasferimento tra compartimenti).

La stima dei vari  $\rho_{i \rightarrow j}$  è molto complessa, ma l'aspetto in sé importante è la forma di Eq. (A10) la quale, ovviamente, dovrebbe essere validata sperimentalmente. Si fa notare che sia Eq. (A5) per i processi di *sink*, che Eq. (A10) per i processi di trasferimento, forniscono una semplice legge di scala tra costanti cinetiche, superfici delimitanti e volumi dei compartimenti.

## APPENDICE B – Dimostrazione di Eq. (15) e di Eq. (19)

Per arrivare alle equazioni (15) e (19) facciamo due assunzioni semplificatrici che sono lecite nel limite di inquinanti molto persistenti:

- 1) Tra gli autovalori  $\lambda_i$  della matrice  $\mathbf{R}$ , l'autovalore minimo  $\lambda_{min}$  è molto più piccolo degli altri. Questa assunzione è ragionevole se si ha una netta separazione tra processi di degradazione (molto lenti) e processi di trasferimento tra i compartimenti (processi veloci). Come sarà mostrato nel seguito, l'autovalore  $\lambda_{min}$  è dell'ordine delle costanti cinetiche di degradazione.
- 2) La presenza di eventi reattivi molto lenti non altera gli autovettori che si avrebbero nell'ipotetica situazione in cui i tali processi fossero del tutto assenti. Indichiamo con  $\mathbf{R}^{(0)}$  la matrice  $\mathbf{R}$  costruita escludendo i processi reattivi (e anche quelli *sink*), e indichiamo con  $\mathbf{V}^{(0)}$  la matrice dei suoi autovettori. L'assunzione consiste nel porre  $\mathbf{V} \simeq \mathbf{V}^{(0)}$  dove  $\mathbf{V}$  è la matrice degli autovettori di  $\mathbf{R}$ . Segue che i fattori di peso da inserire nella Eq. (18) sono approssimati da

$$W_n^{(i)} \simeq V_{i,n}^{(0)} \left( \mathbf{V}^{(0)-1} \right)_{n,i^*} \quad (\text{B1})$$

La matrice  $\mathbf{V}^{(0)}$  gode delle seguenti proprietà (qui non dimostrate) che saranno utili a breve:

$$\left( \mathbf{V}^{(0)-1} \right)_{n_{min},i} = 1 \quad \text{per ogni } i \quad (\text{B2})$$

dove  $n_{min}$  è l'indice che individua l'autovalore minimo  $\lambda_{min}$ , e

$$V_{i,n_{min}}^{(0)} = f_i^{(0)} \quad (\text{B3})$$

dove  $f_i^{(0)}$  è la frazione ponderale dell'inquinante nel compartimento  $i$ -esimo nel caso ipotetico in cui i processi di degradazione e *sink* sono assenti.

Sulla base dell'assunzione 1), nella sommatoria in Eq. (18) il decadimento regolato da  $\lambda_{min}$  domina sugli altri termini, e quindi l'espressione si riduce a

$$C_i(t) \simeq \frac{1}{V_i} W_{n_{min}}^{(i)} \cdot e^{-\lambda_{min}t} \int_0^t dt' E(t') e^{\lambda_{min}t'} \quad (\text{B4})$$

Sulla base dell'assunzione 2) si ha poi che

$$W_{n_{min}}^{(i)} = V_{i,n_{min}} \left( \mathbf{V}^{-1} \right)_{n_{min},i^*} \simeq V_{i,n_{min}}^{(0)} \left( \mathbf{V}^{(0)-1} \right)_{n_{min},i^*} \simeq f_i^{(0)}$$

in cui, per l'ultimo passaggio, si è fatto uso delle Eqs. (B2) e (B3). Inserendo questo risultato nella Eq. (B4) si ottiene:

$$C_i(t) \simeq \frac{f_i^{(0)}}{V_i} \cdot e^{-\lambda_{min}t} \int_0^t dt' E(t') e^{\lambda_{min}t'} \quad (\text{B5})$$

Occorre ora fornire una stima di  $\lambda_{min}$ . A tale scopo decomponiamo la matrice complessiva  $\mathbf{R}$  come

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}^{(0)} + \mathbf{D} \quad (\text{B6})$$

in cui  $\mathbf{D}$  è la matrice diagonale i cui elementi sulla diagonale sono le costanti cinetiche di degradazione (cioè  $D_{i,j} = k_i \delta_{i,j}$ ) le quali sono invece escluse in  $\mathbf{R}^{(0)}$  come stabilito sopra. Indichiamo con  $\mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)}$  l'autovettore di  $\mathbf{R}^{(0)}$  corrispondente all'autovalore minimo  $\lambda_{min}$ . Si ha quindi che

$$\mathbf{R}^{(0)}\mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)} = \mathbf{0} \quad (\text{B7})$$

dove  $\mathbf{0}$  è il vettore-colonna con tutti gli elementi nulli. L'equazione (B7), che vale rigorosamente, deriva dal fatto che in un sistema chiuso (senza reazioni di degradazione e senza processi di *sink*), l'autovalore minimo della matrice  $\mathbf{R}^{(0)}$  deve essere esattamente pari a zero, altrimenti non potrebbe sussistere la conservazione del sistema nel tempo. D'altro canto, in virtù dell'assunzione 1) possiamo anche scrivere

$$\mathbf{R} \mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)} \simeq \lambda_{min} \mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)} \quad (\text{B8})$$

Usando l'Eq. (B6) nella (B8) otteniamo

$$\mathbf{R}^{(0)}\mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)} + \mathbf{D} \mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)} \simeq \lambda_{min} \mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)}$$

e facendo uso della (B7) si arriva infine a

$$\mathbf{D} \mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)} \simeq \lambda_{min} \mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)} \quad (\text{B9})$$

Tenendo presente che la matrice  $\mathbf{D}$  è diagonale con elementi  $D_{i,j} = k_i \delta_{i,j}$ , e che gli elementi dell'autovettore  $\mathbf{v}_{n_{min}}^{(0)}$  corrispondono a  $V_i^{(0)} f_i^{(0)}$  (in virtù della B3), dalla Eq. (B9) segue che:

$$k_i f_i^{(0)} \simeq \lambda_{min} f_i^{(0)} \quad \text{per ogni } i \quad (\text{B10})$$

Tenendo presente che la (B10) è un'approssimazione valida per ogni  $i$ , possiamo fornire la migliore stima di  $\lambda_{min}$  sommando membro a membro sull'indice  $i$ . Dato che  $f_i^{(0)}$  sono frazioni ponderali a somma 1, cioè  $\sum_i f_i^{(0)} = 1$ , segue che

$$\lambda_{min} \simeq \sum_i k_i f_i^{(0)} \equiv \bar{k} \quad (\text{B11})$$

dove  $\bar{k}$  è la costante di degradazione media ponderata. Inserendo  $\lambda_{min} \simeq \bar{k}$  in Eq. (B5) si ottiene

$$C_i(t) \simeq \frac{f_i^{(0)}}{V_i} \cdot e^{-\bar{k}t} \int_0^t dt' E(t') e^{\bar{k}t'} \quad (\text{B12})$$

che corrisponde alla Eq. (19) del testo.

L'equazione (15) del testo segue come conseguenza diretta della (B12). Se  $E(t') = E = \text{costante}$ , l'integrale è analitico:  $\int_0^t dt' E e^{\bar{k}t'} = E \cdot (e^{\bar{k}t} - 1)/\bar{k}$  e quindi  $C_i(t) \simeq \frac{f_i^{(0)}}{V_i \bar{k}} E \cdot (1 - e^{-\bar{k}t})$ . Prendendo il limite per  $t \rightarrow \infty$  si ottiene la Eq. (15).

## BIBLIOGRAFIA

[1] I. T. Cousins, C. A. Ng, Z. Wang, M. Scheringer. “Why Is High Persistence Alone a Major Cause of Concern?”, *Environmental Science: Processes & Impacts* **21**, 781–792 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8EM00515J>.

[2] M. Scheringer, J. H. Johansson, M. E. Salter, B. Sha, I. T. Cousins. “Stories of Global Chemical Pollution: Will We Ever Understand Environmental Persistence?”, *Environmental Science & Technology* **56**, 17498–17501 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06611>.

[3] S. Jhamb, I. Hospital, X. Liang, F. Pilloud, P. M. Piccione, G. M. Kontogeorgis. “Group Contribution Method to Estimate the Biodegradability of Organic Compounds”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **59**, 20916–20928 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03759>.

[4] R. Boethling, K. Fenner, P. Howard, G. Klečka, T. Madsen, J. R. Snape, M. J. Whelan. “Environmental Persistence of Organic Pollutants: Guidance for Development and Review of POP Risk Profiles”, *Integrated Environmental Assessment and Management* **5**, 539. [https://doi.org/10.1897/IEAM\\_2008-090.1](https://doi.org/10.1897/IEAM_2008-090.1).

[5] M. A. Ashraf. “Persistent Organic Pollutants (POPs): A Global Issue, a Global Challenge”, *Environmental Science and Pollution Research* **24**, 4223–4227 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5225-9>.

[6] Comprendere il regolamento REACH - ECHA (europa.eu), ([www.echa.europa.eu](http://www.echa.europa.eu))

[7] LEZIONE\_Legami\_chimici\_parte\_seconda.pdf (treccani.it) ([www.treccani.it](http://www.treccani.it))

[8] ECETOC –“Persistence Of Chemicals in the Environment”, Technical Report No.90 (2003). <https://www.ecetoc.org/publication/tr-090-persistence-of-chemicals-in-the-environment/>

[9] R. S. Boethling, P. H. Howard, W. Meylan, W. Stiteler, J. Beuman, N. Tirado, “Group Contribution Method for Predicting Probability and Rate of Aerobic Biodegradation”, *Environ. Sci. technol.* **28**, 459-465 (1994)

[10] D. Mackay, “Multimedia environmental models – The fugacity approach”, 2nd Ed. (Taylor & Francis, 2001)