



Kabam

Kow (based) Acquatic
BioAccumulation Model

Versione 1.0

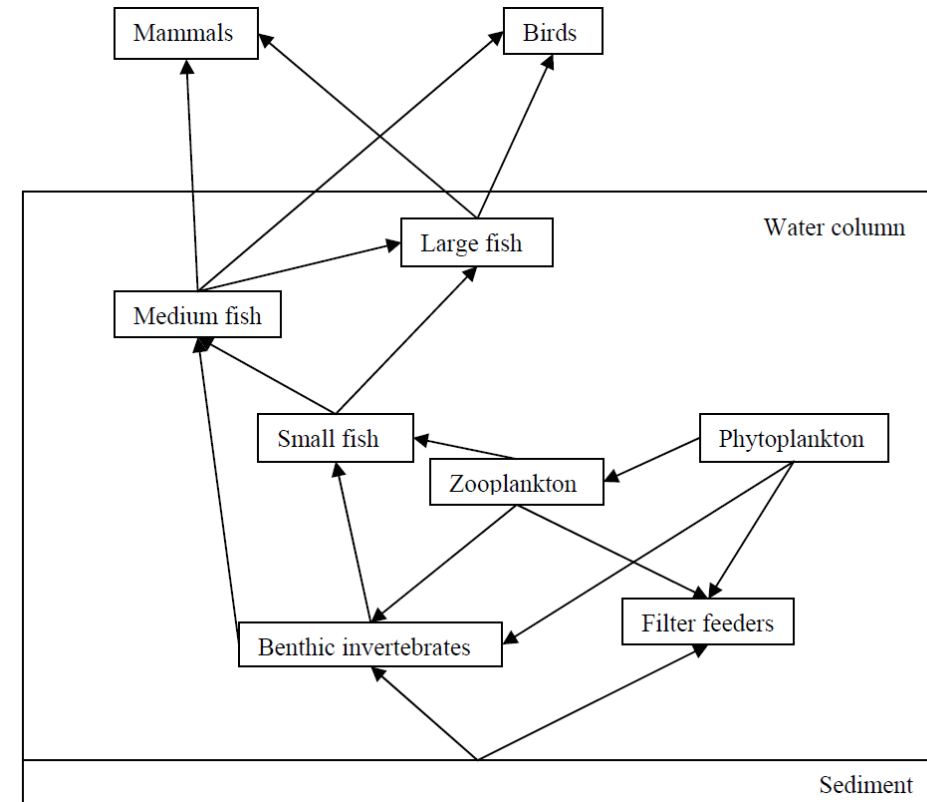


- Autori: U.S Environmental Protection Agency – Office of pesticide programs' environmental fate and effects division (EFED) (**Autrice:** Kristina Gaber, **Revisori tecnici:** Brian Anderson, Lawrence Burkhard, Paige Doelling, Keith Sappington, Thomas Stegeer– Aprile 2009)
- Software e manuale scaricabili gratuitamente dal sito: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/models-pesticide-risk-assessment#SWCC>
- Requisiti minimi di sistema: il programma è implementato su Microsoft Excel 2003 e versioni successive, non è richiesto alcun hardware o software aggiuntivo oltre agli applicativi della suite Microsoft Office (riferimento al sito: [https://technet.microsoft.com/it-it/library/ee624351\(v=office.14\).aspx](https://technet.microsoft.com/it-it/library/ee624351(v=office.14).aspx) per i relativi requisiti minimi).

Scopo e finalità del programma

- L'applicativo è composto da due parti: la prima è un modello che stima il bioaccumulo di pesticidi organici idrofobici nelle componenti delle reti trofiche di ecosistemi acquatici, a partire dalle caratteristiche chimiche e dalla concentrazione di ciascun pesticida; la seconda trasforma gli effetti tossicologici della sostanza in esame in rischio per i consumatori di prede provenienti dall'ecosistema contaminato.
- Il modello teorico alla base di KABAM è quello di Arnot e Gobas: (*A food web bioaccumulation model for organic chemicals in aquatic ecosystems; Environ. Toxicol. Chem*, 2004 - <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15511097>)
- Qualora non si abbiano a disposizione i parametri di concentrazione di pesticida in fase acquosa rilevati direttamente in loco, il programma permette di essere utilizzato insieme a software di modellizzazione di tali dati in scenari di esposizione a pesticidi di laghi e acque di superficie, quali PWC (Pesticide in Water Calculator) PRZM o EXAMS, reperibili al link: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/models-pesticide-risk-assessment#SWCC>

Modello concettuale di rete trofica utilizzato in KABAM:



Interfaccia e dati di input richiesti

A	B	C
1	Model KABAM (K_{OW} (based) Aquatic BioAccumulation Model)	
2		
3	Version 1.0	
4		
5	Date April 7, 2009	
6		
7	Developers Environmental Fate and Effects Division (OPP-EFED) in collaboration with ORD	
8		
9	When to use this model KABAM should be used for pesticides with the following characteristics:	
10	The pesticide is a non-ionic, organic chemical.	
11	The Log K_{OW} value is between 4 and 8.	
12	The pesticide has the potential to reach aquatic habitats.	
13		
14	Model Description KABAM is used to estimate potential bioaccumulation of hydrophobic organic pesticides in freshwater aquatic ecosystems and risks to mammals and birds consuming aquatic organisms which have bioaccumulated these pesticides. This tool can also be used to estimate pesticide concentrations in fish tissues consumed by humans (i.e., filets). The bioaccumulation portion of KABAM is based upon work by Arnot and Gobas (2004) who parameterized a bioaccumulation model based on PCBs and some pesticides (e.g., lindane, DDT) in freshwater aquatic ecosystems. KABAM relies on a chemical's octanol-water partition coefficient (K_{OW}) to estimate uptake and elimination constants through respiration and diet of organisms in different trophic levels. Pesticide tissue residues are calculated for different levels of an aquatic food web. The model then uses pesticide tissue concentrations in aquatic animals to estimate dose- and dietary-based exposures and associated risks to mammals and birds consuming aquatic organisms, using an approach that is similar to the T-REX model (USEPA 2008).	
15		
16	KABAM incorporates 7 trophic levels to describe bioaccumulation of a pesticide in a model aquatic food web:	
17	1) phytoplankton	
18	2) zooplankton (e.g., <i>Daphnia</i> sp.)	
19	3) benthic invertebrates (e.g., <i>Chironomus</i> sp., crayfish)	
20	4) filter feeders (e.g., mussels, clams)	
21	5) small fish (e.g., young of the year)	
22	6) medium sized fish (e.g., adult bluegill)	
23	7) larger upper-trophic level fish (e.g., largemouth bass)	
24		
	Pesticide concentrations in organisms of the aquatic trophic levels listed above are used to estimate acute and chronic exposures of mammals and birds consuming aquatic organisms. The model user can define the mammals and birds of concern, by defining the body weight and diet of each bird and mammal. Default values are available for several mammals and birds of concern. Available pesticide-specific acute and chronic toxicity data for mammals and birds are used to	

- Il modello è composto da 5 fogli Excel:
- 1) Breve descrizione del modello
- 2) Foglio di input dei parametri chimici relativi al pesticida in esame
- 3) Input delle caratteristiche dell'ecosistema acquatico
- 4) Foglio Excel non modificabile dall'utente che riporta le principali equazioni caratteristiche del modello utilizzato per il calcolo del bioaccumulo e relativi parametri aggiuntivi calcolati
- 5) Risultati

Dati di input chimici

- Tabella 1: comprende alcune caratteristiche chimiche e i valori stimati/rilevati della concentrazione del pesticida. Il dato essenziale per il funzionamento del modello è la K_{ow} (coefficiente di assorbimento carbonio-acqua), il cui logaritmo ha la maggior influenza sulla stima del bioaccumulo rispetto a tutti gli altri parametri.

- T_s (Time to steady state): il modello ipotizza che il sistema si trovi ad un equilibrio stabile, il tempo per il raggiungimento dello stesso viene calcolato automaticamente da KABAM attraverso l'equazione di Hawker e Connel:

$$T_s = \frac{(6.54 \times 10^{-3}) * K_{ow} + 55.31}{24}$$

- Pore Water EEC e Water Column EEC: rappresentano i dati di concentrazione del pesticida in fase acquosa rilevati o stimati tramite i modelli già citati (PRZM, EXAMS) alla situazione di equilibrio. Gli autori suggeriscono di utilizzare valori medi di concentrazione di pesticida in fase acquosa e nei sedimenti per periodi di 60 giorni, come discusso nell'EPA's Report on the Environment (Roe) (2008 Final Report) (<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=190806>)

- Tabella 2: si utilizza per indicare le costanti di assorbimento ed eliminazione del pesticida relative a ciascun componente della rete trofica. Se non specificato altrimenti, il modello utilizza dei valori preimpostati per ciascuna costante, calcolati a partire dalle caratteristiche del pesticida in tabella 1 e 3.

- Tabella 3: si utilizza per la stima del rischio per i consumatori finali della rete trofica (uccelli e mammiferi), attraverso l'inserimento dei parametri di tossicità determinati in laboratorio per il pesticida in esame.

Table 1. Chemical characteristics of .

Characteristic	Value
Pesticide Name	
Log K_{ow}	5
K_{ow}	100000
K_{oc} (L/kg OC)	25000
Time to steady state (T_s ; days)	30
Pore water EEC ($\mu\text{g/L}$)	5
Water Column EEC ($\mu\text{g/L}$)	6

Table 2. Input parameters for rate constants. "calculated" indicates that model will calculate rate constant.

Trophic level	k_1 (L/kg*d)	k_2 (d ⁻¹)	k_D (kg-food/kg-org/d)	k_E (d ⁻¹)	k_M^* (d ⁻¹)
phytoplankton	calculated	calculated	0*	0*	0
zooplankton	calculated	calculated	calculated	calculated	0
benthic invertebrates	calculated	calculated	calculated	calculated	0
filter feeders	calculated	calculated	calculated	calculated	0
small fish	calculated	calculated	calculated	calculated	0
medium fish	calculated	calculated	calculated	calculated	0
large fish	calculated	calculated	calculated	calculated	0

* Default value is 0.

k_1 and k_2 represent the uptake and elimination constants respectively, through respiration.

k_D and k_E represent the uptake and elimination constants, respectively, through diet.

k_M represents the metabolism rate constant.

Table 3. Mammalian and avian toxicity data for . These are required inputs.

Animal	Measure of effect (units)	Value	Species	If selected species is "other," enter body weight (in kg) here.
Avian	LD ₅₀ (mg/kg-bw)	50	mallard duck	
	LC ₅₀ (mg/kg-diet)	500	Northern bobwhite quail	
	NOAEC (mg/kg-diet)	10	mallard duck	
	Mineau Scaling Factor	1.15	Default value for all species is 1.15 (for chemical specific values, see Mineau et al. 1996).	
Mammalian	LD ₅₀ (mg/kg-bw)	50	laboratory rat	
	LC ₅₀ (mg/kg-diet)	N/A	other	
	Chronic Endpoint units of chronic endpoint*	10 ppm	laboratory rat	

Equazioni principali del modello

- Nel quarto foglio di calcolo sono rappresentate le 9 equazioni costituenti il modello di Arnot e Gobas (*A food web bioaccumulation model for organic chemicals in aquatic ecosystems, 2004*), su cui si basa l'applicativo. I valori dei parametri presenti non sono modificabili dall'utente: concettualmente, ciascun organismo acquatico viene considerato come un singolo compartimento in cui esiste un flusso di pesticida in entrata (uptake) ed uno in uscita (loss). Attraverso l'utilizzo di 9 equazioni dipendenti dai parametri di input inseriti in precedenza e sotto le ipotesi fondamentali che il sistema si trovi in uno stato di equilibrio stabile e che l'inquinante si disperda in modo omogeneo in tutto l'ecosistema acquatico, il modello è in grado di ricavare:
- Equazione A1: calcola la concentrazione tissutale di pesticida in ciascun compartimento all'equilibrio.
- Equazione A2-A3: calcolano la frazione di pesticida che si dissolve liberamente in fase acquosa in carbonio disciolto e particolato, uscendo così dalla catena trofica dell'ecosistema
- Equazione A4: deriva la concentrazione di pesticida che rimane nella frazione solida dei sedimenti
- Equazione A5-A6: vengono utilizzate per ricavare le costanti che regolano il flusso in uscita da ciascun comparto attraverso la respirazione
- Equazione A7: deriva la costante di crescita per ciascun organismo, dipendente dalla temperatura e dal peso
- Equazione A8: calcola la costante di assorbimento attraverso la dieta e i parametri associati
- Equazione A9: ricava la costante di eliminazione attraverso le feci e i relativi parametri

Per una più approfondita trattazione della struttura del modello di Arnot e Gobas si rimanda all'appendice A del manuale dell'applicativo e all'articolo originale degli autori, reperibile al link <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15511097>

$$Eq. A1 \quad C_B = \frac{k_1 * (m_0 * \Phi * C_{WTO} + m_P * C_{WDP}) + k_D * \Sigma(P_i * C_{Di})}{k_2 + k_E + k_G + k_M}$$

Parameters:			
Symbol	Definition	Value	Units
C _B	pesticide concentration in the organism	calculated	g/kg (wet weight)
C _{BD}	pesticide concentration in the organism originating from uptake through diet; C _{BD} = C _B when k ₁ = 0	calculated	g/kg (wet weight)
C _{BR}	pesticide concentration in the organism originating from uptake through respiration; C _{BR} = C _B when k _D = 0	calculated	g/kg (wet weight)
C _{Di}	concentration of pesticide in i (prey item)	calculated	g/kg (wet weight)
C _S	concentration of the chemical in sediment (dry weight of sediment)	Equation A4	g/(kg (dry) sediment)
C _{WDP}	freely dissolved pesticide concentration in pore water of sediment	input parameter (from PRZM/EXAMS)	g/L
C _{WTO}	total pesticide concentration in water column above the sediment	input parameter (from PRZM/EXAMS)	g/L
k ₁	pesticide uptake rate constant through respiratory area (i.e., gills, skin)	Equation A5	L/kg*d
k ₂	rate constant for elimination of the pesticide through the respiratory area (i.e., gills, skin)	Equation A6	d ⁻¹
k _D	pesticide uptake rate constant for uptake through ingestion of food	Animals: Equation A8; Phytoplankton: 0	kg food/(kg org*day)
k _E	rate constant for elimination of the pesticide through excretion of contaminated feces	Animals: Equation A9; Phytoplankton: 0	d ⁻¹
k _G	organism growth rate constant	Animals: Equation A7; Phytoplankton: 0.1	d ⁻¹
k _M	rate constant for pesticide metabolic transformation	0	d ⁻¹
m ₀	fraction of respiratory ventilation involving overlying water	1 - m _p	none
m _p	fraction of respiratory ventilation that involves pore-water of sediment	≤5%; 0 for organisms with no contact with pore water	none
P _i	fraction of diet containing i (prey item)	user defined	none
Φ	fraction of the overlying water concentration of the pesticide that is freely dissolved and can be absorbed via membrane diffusion	Equation A2	none

Table A2. Equation A2, derivation of available pesticide fraction in water (Φ) and its associated parameters (Arnot and Gobas 2004).

$$Eq. A2 \quad \Phi = \frac{1}{1 + (X_{POC} * \alpha_{POC} * K_{OW}) + (X_{DOC} * \alpha_{DOC} * K_{OW})}$$

Parameters:

Symbol	Definition	Value	Units
X _{POC}	concentration of particulate organic carbon in water	user defined	kg/L
X _{DOC}	concentration of dissolved organic carbon in water	user defined	kg/L
K _{OW}	octanol water partition coefficient	user defined	none
Φ	fraction of the overlying water concentration of the pesticide that is freely dissolved and can be absorbed via membrane diffusion	calculated	none
α _{POC}	Proportionality constant to describe the similarity of phase partitioning of POC in relation to octanol	0.35	none
α _{DOC}	Proportionality constant to describe the similarity of phase partitioning of DOC in relation to octanol	0.08	none

Risultati

- Gli output finali di KABAM includono i fattori di Bioconcentrazione (BCFs), Bioaccumulo (BAFs), Biomagnificazione (BMFs), Accumulo nei sedimenti del biota (BSAFs), i livelli di concentrazione tissutale negli organismi acquatici e il livello di rischio tossicologico per i consumatori finali.

Valori in figura ottenuti attraverso l'inserimento dei dati di input forniti nel manuale dell'applicativo

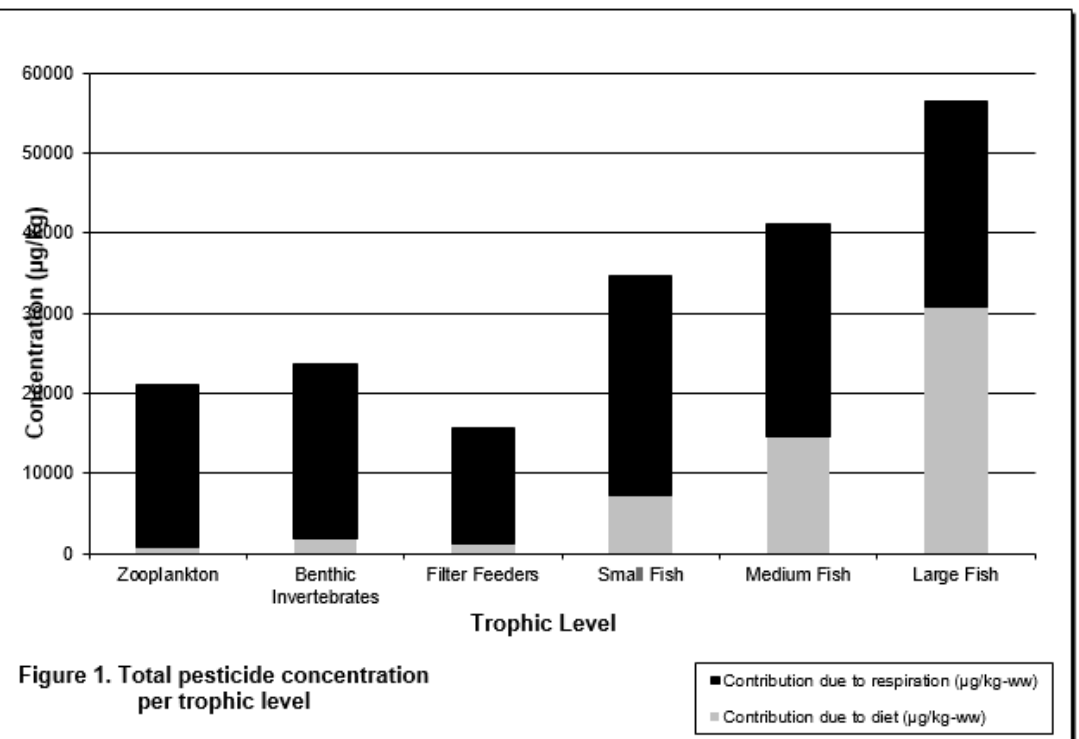


Table 15. Calculation of toxicity values for mammals and birds consuming fish contaminated by .

Wildlife Species	Toxicity Values			
	Acute		Chronic	
	Dose Based (mg/kg-bw)	Dietary Based (mg/kg-diet)	Dose Based (mg/kg-bw)	Dietary Based (mg/kg-diet)
Mammalian				
fog/water shrew	105,00	N/A	1,05	10
rice rat/star-nosed mole	71,22	N/A	0,71	10
small mink	46,96	N/A	0,47	10
large mink	33,20	N/A	0,33	10
small river otter	25,72	N/A	0,26	10
large river otter	19,54	N/A	0,20	10
Avian				
sandpipers	25,96	500,00	N/A	10
cranes	62,10	500,00	N/A	10
rails	31,33	500,00	N/A	10
herons	54,77	500,00	N/A	10
small osprey	48,27	500,00	N/A	10
white pelican	63,16	500,00	N/A	10

Table 12. Total BCF and BAF values of in aquatic trophic levels.

Trophic Level	Total BCF (µg/kg-ww)/(µg/L)	Total BAF (µg/kg-ww)/(µg/L)
Phytoplankton	4801	4550
Zooplankton	3421	3511
Benthic Invertebrates	3705	3946
Filter Feeders	2435	2591
Small Fish	4766	5786
Medium Fish	4766	6842
Large Fish	4806	9389

Table 13. Lipid-normalized BCF, BAF, BMF and BSAF values of in aquatic trophic levels.

Trophic Level	BCF (µg/kg-lipid)/(µg/L)	BAF (µg/kg-lipid)/(µg/L)	BMF (µg/kg-lipid)/(µg/kg-lipid)	BSAF (µg/kg-lipid)/(µg/kg-OC)
Phytoplankton	240045	227485	N/A	11
Zooplankton	114028	117026	0,51	6
Benthic Invertebrates	123488	131544	1,16	6
Filter Feeders	121769	129573	1,14	6
Small Fish	119142	144638	1,16	7
Medium Fish	119142	171040	1,24	8
Large Fish	120143	234716	1,37	11

Considerazioni sull'utilizzo del programma

- L'utilizzo dell'applicativo è moderatamente semplice, una volta reperiti tutti i numerosi dati di input richiesti. Essendo implementato direttamente in Excel, non richiede l'installazione di altro software per il suo funzionamento e mantiene molto contenuti i requisiti hardware.
- Come descritto in precedenza, KABAM è pensato per funzionare insieme ad altri modelli in grado di determinare scenari di diffusione di pesticidi nei bacini idrografici: in mancanza di dati rilevati in loco, i risultati ottenuti dipendono quindi dal modello utilizzato per stimare la concentrazione di inquinante in fase acquosa.
- L'ipotesi più importante e limitante su cui si fonda il modello di Arnot e Gobas, che sta alla base del funzionamento di KABAM, è che il sistema si trovi in uno stato di equilibrio stazionario: questa assunzione è sicuramente limitante in quanto le modalità di applicazione dei pesticidi hanno spesso una natura sporadica, con conseguenti picchi nell'esposizione all'inquinante degli ecosistemi. Ciò considerato, la difficoltà nell'utilizzo del programma sta proprio nella scelta degli opportuni valori di input chimici da consegnare al programma: come indicato in precedenza, gli autori suggeriscono di utilizzare valori medi di concentrazione di pesticida in fase acquosa e nei sedimenti per periodi di 60 giorni, come discusso nell'EPA's Report on the Environment (Roe) (2008 Final Report)(<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=190806>)