

Criteri di qualità dei sedimenti

Renato Baciocchi, Giulia Costa, Daniela Zingaretti

Dipartimento di Ingegneria Civile, Area di Ingegneria Sanitaria-Ambientale
Università di Roma "Tor Vergata"

Indice

- Criteri di qualità dei sedimenti
- Metodi per la definizione degli standard di qualità
- Quadro normativo e linee guida
- Verso una proposta di standard nazionali:
 - Composti organici: metodo dell'equilibrio di ripartizione
 - Metalli: approccio sito-specifico
- Commenti e conclusioni

Qualità dei sedimenti

Sedimenti contaminati o inquinati?

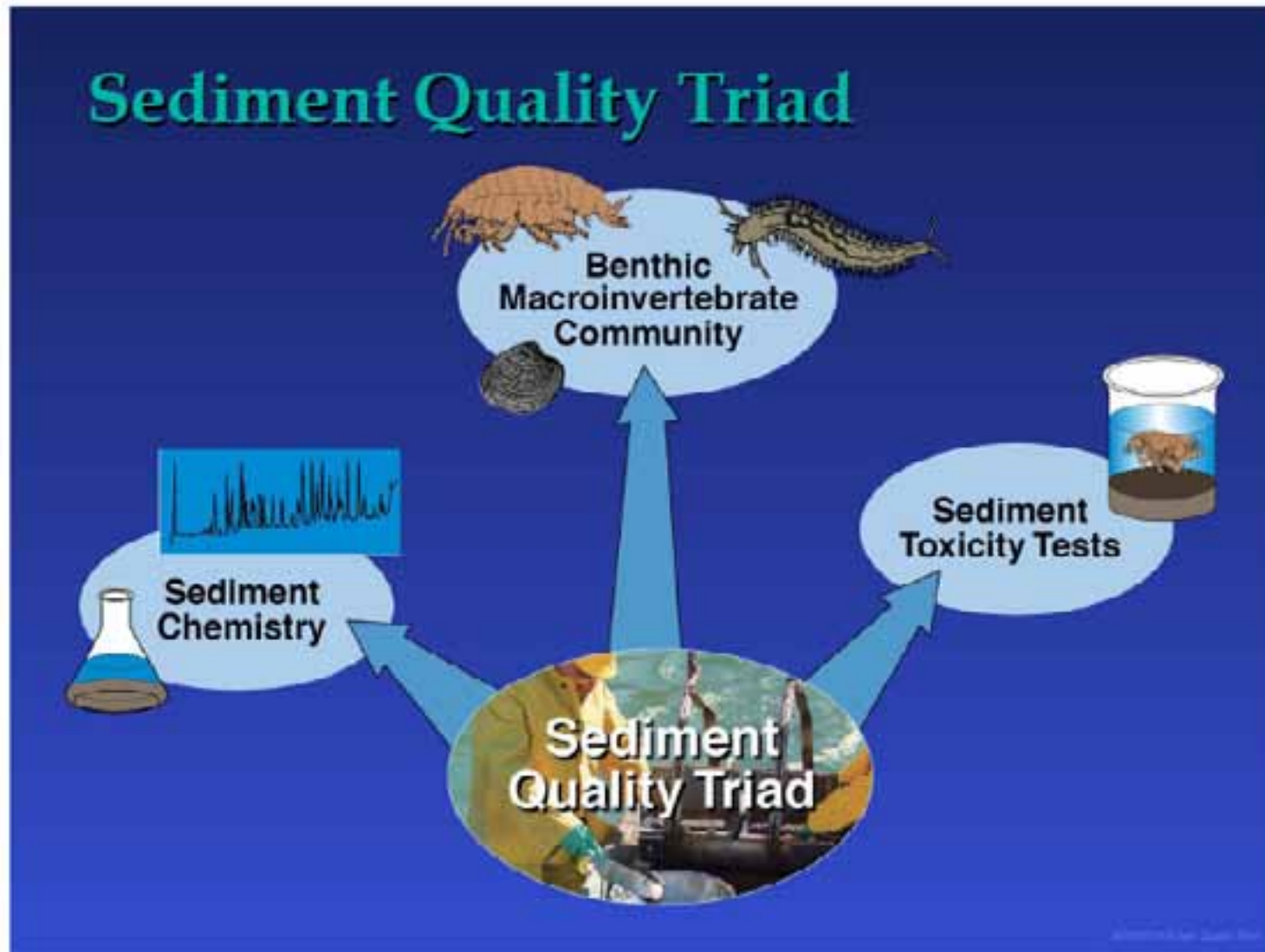
- Sedimento contaminato: nel quale sono presenti sostanze normalmente assenti o presenti a concentrazioni superiori ai valori di fondo.
- Sedimento inquinato: contaminati in misura tale da causare effetti biologici avversi sull'ambiente naturale.

La chimica ci da solo una risposta sullo stato di contaminazione.

La risposta sullo stato di inquinamento può venire da molteplici linee di evidenza (LOE) e dal peso relativo che diamo a ciascuna linea (WOE).

Va comunque evidenziato che il nesso di causalità tra contaminazione ed effetti non è scontato, in presenza di altri fattori di stress.

Qualità dei sedimenti – Approccio Triad



Qualità dei sedimenti – Approccio Triad

Chimica dei sedimenti

Vantaggi

- Misura il grado complessivo di contaminazione

Svantaggi

- Poche indicazioni sulla biodisponibilità
- Misura solo un set discreto di contaminanti

Test di tossicità

Vantaggi

- Valutazione della tossicità sugli organismi acquatici

Svantaggi

- Difficoltà di legare la tossicità a particolari inquinanti
- Mancano criteri di valutazione standard

Valutazione sul benthos

Vantaggi

- Evidenza diretta di alterazioni biotiche in situ

Svantaggi

- Difficoltà di legare gli effetti a particolari inquinanti
- Mancano criteri di valutazione standard

Qualità dei sedimenti

Valori soglia di contaminazione

A cosa possono servire dei valori soglia di riferimento?

- SQG (Sediment Quality Guidelines)
- EQS (Environmental Quality Standard)
- LCR (Livelli di Concentrazione di Riferimento)

.....

Approccio tiered (USA): supporto alla decisione su necessità di approfondimento (in analogia alle CSC dei siti contaminati) in relazione alla gestione di sedimenti “storici”

Approccio tabellare (UE): supporto alla valutazione dello stato di qualità dei corpi idrici, ma centrato sui sedimenti “freschi” e sul particolato sospeso, e non sui sedimenti “storici”.

Principali metodi utilizzati per la definizione di standard di qualità dei sedimenti (SQG)

Approcci:

- **Teorici** üsi basano su correlazioni teoriche tra le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti e le concentrazioni delle stesse sostanze nell'acqua interstiziale oppure su altri metodi
- **Empirici** üsi basano su dati di campo
 ü forniscono correlazioni tra dati di concentrazioni chimiche di contaminanti nei sedimenti ed effetti biologici provocati negli organismi bentonici
- **Combinati** ü impiegano più approcci metodologici sia teorici che empirici

Approcci teorici

Denominazione	Approccio	SQG	Descrizione
Sediment Background Approach	Livelli di fondo naturale	SBA	Le caratteristiche chimiche dei sedimenti sono confrontate con quelle dei campioni di riferimento. Se i campioni di sedimento non presentano concentrazioni superiori a quelle di riferimento non sono classificati come pericolosi (MacDonald, 1994).
Spiked Sediment Toxicity Test	Test di tossicità su sedimenti drogati	SSTT	Si stabiliscono relazioni dose-risposta effettuando test ecotossicologici su sedimenti contaminati con quantità note di specifiche sostanze chimiche o di loro miscele (Lamberson e Shwartz, 1992)
Porewater Effect Concentration	Concentrazione nell'acqua interstiziale	PEC	La concentrazione di contaminanti nell'acqua interstiziale viene confrontata con le tabelle delle concentrazioni di effetto dell'acqua interstiziale ricavate dagli standard di qualità per le acque (Ankley e Thomas, 1992; Carr e Scott 1997)
Equilibrium Partitioning	Equilibrio di ripartizione	EqP	Si definisce un valore di qualità per ogni contaminante calcolando la concentrazione di quella sostanza nel sedimento che corrisponde ad una concentrazione nell'acqua interstiziale equivalente a quelle fissate per quel determinato contaminante in base ai criteri di qualità dell'acqua (Di Toro et al. 1991)
Acid Volatile Sulfides	Contenuto di solfuri volatili	AVS	Vengono confrontati i solfuri volatili in acido cloridrico (AVS) e i metalli estratti simultaneamente (SEM). Se la concentrazione molare dei SEM è inferiore a quella degli AVS il sedimento viene considerato non tossico per gli organismi bentonici (Hansen et al. 1996)
Tissue Residue Approach	Livello residuo nei tessuti	TRA	Si definiscono le concentrazioni di singole sostanze e/o miscele che si ritiene non diano luogo a concentrazioni inaccettabili nei tessuti degli organismi acquatici, basandosi su concentrazioni residue nei tessuti di riferimento e fattori di bioaccumulo sedimento-biota (Cook et al., 1992)

Approcci teorici

Approccio dei livelli di fondo naturali (SBA):

- confronta le concentrazioni di specifiche sostanze nei sedimenti di zone obiettivo di indagine con le concentrazioni delle stesse sostanze nei sedimenti di una zona non contaminata (assunti quali valori di fondo naturali o di background)
- se i valori delle concentrazioni non risultano maggiori dei livelli di background i sedimenti vengono classificati come non pericolosi per gli organismi acquatici
- è stato sviluppato ed applicato in particolare in numerose aree del Nord America (ad esempio nella regione dei Grandi Laghi, in Texas e in Ontario)

Approcci teorici

Approccio dei livelli di fondo naturali: vantaggi

- Solo richiesta di dati sulla chimica dei sedimenti
- possono essere utilizzati come riferimenti anche per altri criteri di qualità dei sedimenti per evitare di considerare quali potenziali fonti di rischio ecologico sostanze chimiche che presentino valori delle linee guida simili o inferiori alle concentrazioni dei livelli di fondo

Approccio dei livelli di fondo naturali: limiti

- il metodo non ha basi biologiche e assume che le sostanze chimiche siano completamente biodisponibili
- il metodo non può essere impiegato per valutare le concentrazioni di composti organici sintetici

Approcci teorici

Test di tossicità su sedimenti drogati (SSTT):

- si basano sull'analisi dei risultati di test biologici condotti in laboratorio in condizioni controllate su organismi bentonici esposti a sedimenti drogati con note quantità di contaminanti
- Individuano relazioni causa-effetto tra le dosi degli specifici contaminanti e le risposte biologiche (mortalità, riduzione nella crescita o nella riproduttività, variazioni fisiologiche, ecc.) provocate negli organismi bentonici
- è stato impiegato con successo su varie tipologie di sedimenti, per analizzare l'effetto di singoli contaminanti oppure di miscele (ad es.: metalli, IPA, PCB, diossine e pesticidi clorurati)

Approcci teorici

Test di tossicità su sedimenti drogati: vantaggi

- determina direttamente i rapporti di causa-effetto tra le concentrazioni di specifici contaminanti nei sedimenti e gli effetti indotti negli organismi bentonici con un elevato grado di accuratezza
- è applicabile per tutte le classi di composti e per la maggior parte delle tipologie di sedimenti, può tenere in conto anche fattori che sono ritenuti controllanti per la biodisponibilità dei contaminanti
- costituisce un importante strumento di valutazione dell'applicabilità delle linee guida derivate utilizzando altre metodologie e dati derivati con questo metodo sono inclusi in alcuni approcci combinati

Approcci teorici

Test di tossicità su sedimenti drogati: limiti

- questa metodologia è stata utilizzata per derivare valori di SQG soltanto per un numero limitato di sostanze e su alcune tipologie di organismi acquatici. Sarebbero necessarie molte risorse per costruire un database esaustivo con questo approccio
- la maggiore limitazione di questo approccio consiste nella sostanziale impossibilità di riprodurre in laboratorio tutte le variabili presenti in un contesto reale

Approcci teorici

Approccio della concentrazione nell'acqua interstiziale

- fissa standard di qualità dei sedimenti avvalendosi dei risultati di test di tossicità condotti su diverse specie (ad es.: larve o embrioni di molluschi o crostacei) nell'acqua interstiziale estratta dai sedimenti stessi
- può essere adottata come tecnica di screening se non siano stati stabiliti valori di benchmark per i sedimenti e allo stesso tempo siano disponibili dati di tossicità relativi all'acqua interstiziale
- si osserva generalmente un buon accordo tra la tossicità dell'acqua interstiziale estratta dai sedimenti e la concentrazione dei sedimenti

Approcci teorici

Approccio dell'equilibrio di ripartizione

- è uno degli approcci più studiati ed approfonditi per definire criteri di qualità dei sedimenti per sostanze organiche non polari e per miscele di metalli
- assume che la concentrazione di una sostanza in un determinato comparto (sedimento o acqua interstiziale) possa essere derivata in base alle proprietà chimico-fisiche della sostanza stessa nell'ipotesi che lo scambio tra i due comparti avvenga in condizioni di equilibrio
- permette quindi di ricavare per ogni sostanza di cui sia noto il meccanismo di ripartizione criteri di qualità dei sedimenti in base ai criteri di qualità stabiliti per le acque

Approcci teorici

Approccio dell'equilibrio di ripartizione

- valori di SQG (mg/kg) per i sedimenti sono ricavati da criteri di qualità delle acque (protettivi per le specie acquatiche), ad esempio FCV (*final chronic values*) (mg/l) e dal coefficiente di ripartizione acqua/sedimento: K_p (l/kg)

$$SQG = K_p \times FCV$$

- assunzione conservativa: $FCV = C_{colonna} @ C_{interstiziale}$
- K_p dipende dal coefficiente di ripartizione del carbonio organico (K_{oc}) e dalla frazione di OC del sedimento (f_{oc})
- K_{oc} può essere calcolato in base al coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua della sostanza (K_{ow})

Approcci teorici

Approccio dell'equilibrio di ripartizione

- questo approccio è stato impiegato dall'EPA per ricavare valori di SQG per sostanze non ioniche non polari definiti *sediment quality advisory levels* **SQAL** (livelli suggeriti di qualità dei sedimenti) (protettivi per le specie bentoniche) per sedimenti con $f_{OC}=1\%$
- l'approccio EqP individuato dall'EPA non si applica per sostanze ioniche polari per le quali i meccanismi di ripartizione sono più complessi e possono essere dovuti non soltanto ad interazioni con la frazione di carbonio organico nei sedimenti (influenza anche non trascurabile del pH)

Approcci teorici

Approccio dell'equilibrio di ripartizione: metalli (approccio AVS/SEM)

- l'EPA ha sviluppato linee guida per scegliere criteri di qualità dei sedimenti sito-specifici per metalli (Cd, Pb, Ni, Cu, Ag e Zn) basandosi sull'approccio EqP
- correlando la biodisponibilità di queste sostanze al contenuto di **AVS**: solfuri solubili in HCl rispetto al contenuto di **SEM**: metalli estratti simultaneamente
- se SEM < AVS si assume che i metalli non producano effetti tossicologici avversi per gli organismi acquatici (legandosi con la frazione di AVS dei sedimenti)

Approcci teorici

Approccio dell'equilibrio di ripartizione: bioaccumulo (approccio del livello residuo nei tessuti)

- noto anche come l'approccio dell'equilibrio di ripartizione biota-acqua-sedimento determina le conc. nei sedimenti di sostanze (ad es.: DDT, PCB e Hg) protettive per l'uomo e gli organismi acquatici tenendo conto di fenomeni di bioaccumulo nella catena alimentare
- I valori di SQG vengono derivati per ogni sostanza dai valori di **TRG**: livelli residui nei tessuti protettivi per la salute umana o per la fauna e dai **BSAF**: fattori di bioaccumulo biota-sedimento di ogni sostanza

$$SQG = \frac{TRG}{BSAF}$$



Approcci empirici

Denominazione	Approccio	SQG	Descrizione
Screening Level Concentration (SLC)	Concentrazioni del livello di screening	LEL/SEL MET/TET	Il SLC è una stima della più alta concentrazione di un contaminante che può essere tollerata da una determinata percentuale di una specie bentonica. Viene valutata solamente la presenza o assenza di una specie. (Neff et al., 1986; Persaud et al., 1993)
Apparent Effects Threshold	Soglia degli effetti apparenti	AET	L'AET è la concentrazione di contaminanti in un sedimento al di sopra della quale ci si aspetta sempre che si verifichino degli effetti biologici significativi dal punto di vista statistico in base a dei confronti con le caratteristiche chimiche e con vari indicatori di effetti biologici. (Cubbage et al., 1997)
Logistics Regression Method	Modello di regressione logistica	LRM	L'unione dei dati chimici e dei relativi effetti biologici per una determinata sostanza vengono analizzati statisticamente creando delle curve di regressione che possono definire la probabilità di ottenere una risposta tossica da un determinato campione (Field et al., 1999)

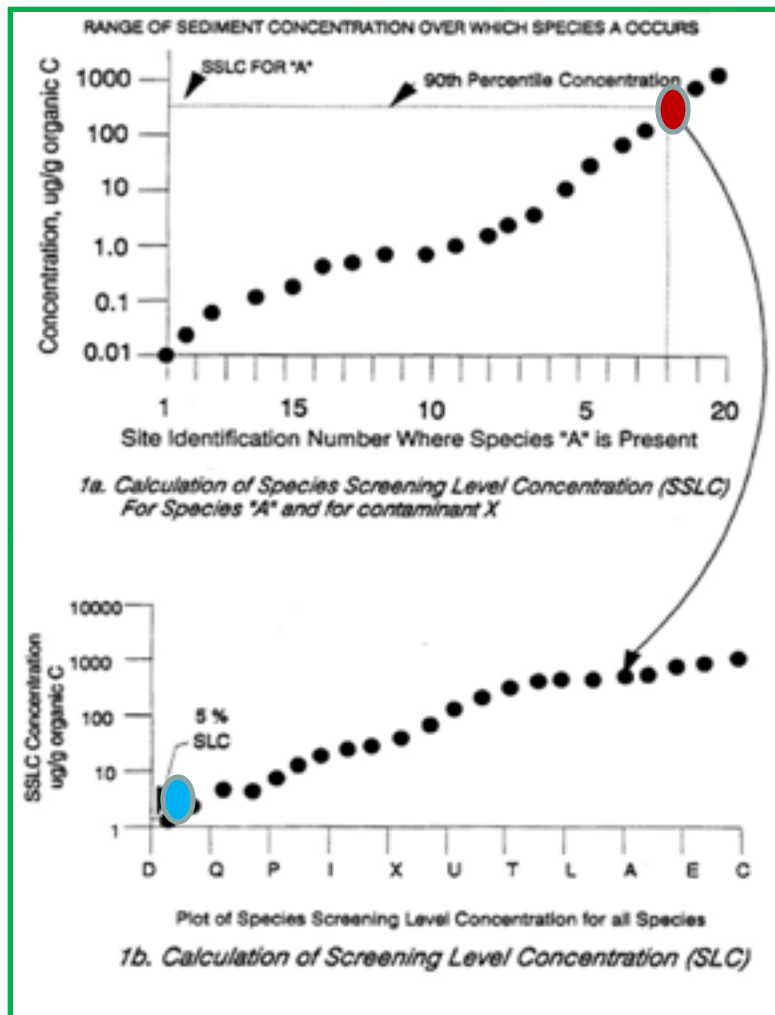
Approcci empirici

Approccio della concentrazione del livello di screening

- si basa sull'analisi di dati di campo relativi alle concentrazioni di determinate sostanze chimiche nei sedimenti e alle distribuzioni delle specie bentoniche invertebrate campionate in presenza dei sedimenti stessi sottoposte a diversi livelli di contaminazione con l'obiettivo di stabilire per ogni composto analizzato un valore definito concentrazione del livello di screening
- L'SLC corrisponde alla massima concentrazione di un determinato contaminante che può essere tollerata da una predefinita percentuale delle specie, in genere fissata pari al 95^{mo} percentile della distribuzione

Approcci empirici

Approccio della concentrazione del livello di screening



- si stabilisce il livello di concentrazione di screening relativo a una specie (**SSLC**) fissandolo pari al 90^{mo} percentile della distribuzione
- tra tutti i valori degli SSLC relativi ad uno specifico contaminante si sceglie la concentrazione del livello di screening (**SLC**) pari, ad esempio, al 5^{to} percentile della distribuzione (ovvero il 95° percentile è presente).

Approcci empirici

SQG determinati con l' approccio SLC

- *lowest effect level* (**LEL**) (livello di minimo effetto) ed il *severe effect level* (**SEL**) (livello di effetto grave) di soglia, che indicano rispettivamente le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti tollerate dal 95% e dal 5% degli organismi bentonici esaminati (Ontario)
- *minimal effect threshold* (**MET**) (soglia minima di effetto) e il *toxic effect threshold* (**TET**) (soglia di effetto tossico) che indicano rispettivamente le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti tollerate dall'85% e dal 10% degli organismi bentonici esaminati (fiume San Lorenzo)

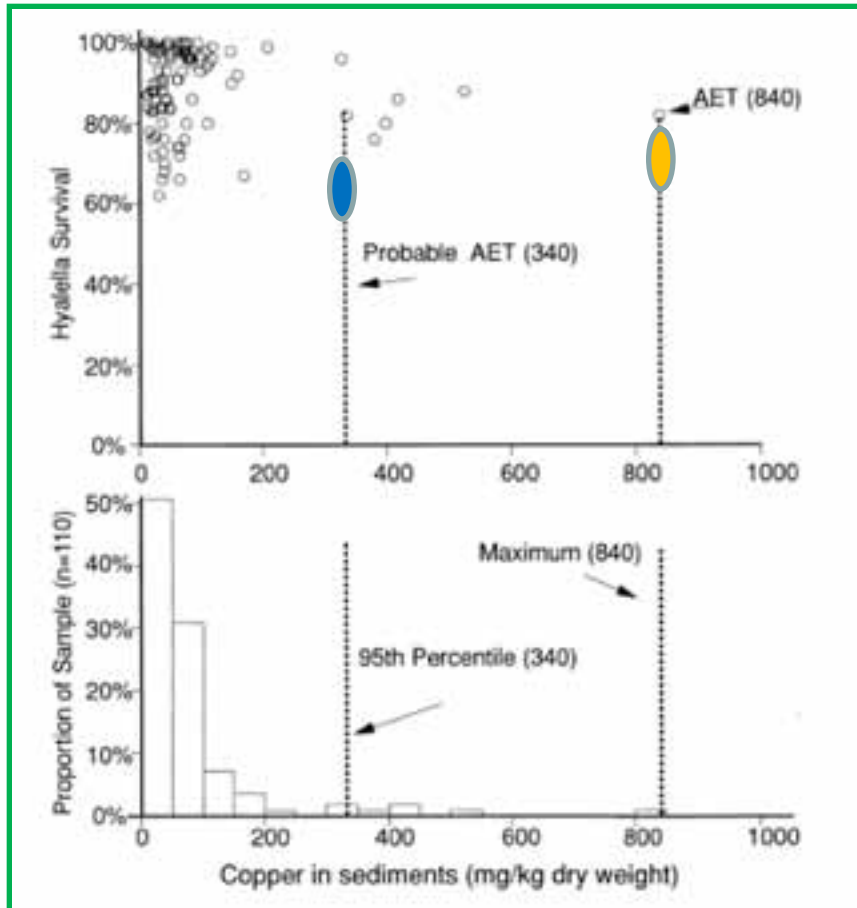
Approcci empirici

Approccio della soglia degli effetti apparenti

- utilizza parametri statistici per stabilire correlazioni quantitative tra specifici contaminanti nei sedimenti ed effetti biologici (misurati su campo o in laboratorio) osservati negli organismi bentonici.
- l'obiettivo di questa tecnica è di individuare il livello di concentrazione di un contaminante nei sedimenti al di sopra del quale siano sempre osservati significativi effetti sugli organismi bentonici: AET
- da questo valore si è scelto il *probable apparent effects threshold* (PAET) (soglia di probabile effetto apparente) pari al 95^{mo} percentile della distribuzione dei dati di effetti biologici in funzione della concentrazione

Approcci empirici

Approccio della soglia degli effetti apparenti



- esempio di derivazione dell'**AET** e del **PAET** per il rame da dati di test biologici (sopravvivenza della specie *Hyallella Azteca* sottoposta a specifici valori di concentrazione)
- approccio utilizzato prevalentemente nello stato di Washington per sedimenti marini

Approcci combinati

Denominazione	Approccio	SQG	Descrizione
Effect Range Approach	Range di effetto	ERL/ERM	I valori dell' intervallo di effetto inferiore (ERL) e dell'intervallo d'effetto medio (ERM) vengono calcolati aritmeticamente da un database creato dall'unione dei dati sugli effetti chimici e biologici, includendo i dati di prove in campo e in laboratorio e i modelli dell'EqP (Long e Morgan, 1991; NOAA, 1999)
Effects Level Approach	Livelli di effetto	TEL/PEL	Modello simile a quello NOAA tranne che per inserimento dei dati di "no effetto" e l'uso di una media geometrica e non della media aritmetica per definire i livelli d'effetto (MacDonald, 1994)
Consensus Method	Basato sul consenso	TEC/PEC	I valori disponibili delle SQG che incontrano gli intenti descrittivi e altri criteri vengono mediati in modo geometrico, creando dei valori compositi di SQG (MacDonald et al., 2000)

Approcci combinati

Approccio dei range di effetto (approccio NOAA)

- denominato anche *weight of evidence* (basato su dati pesati in base alle evidenze sperimentali) è stato sviluppato originariamente come strumento di valutazione informale delle caratteristiche chimiche di sedimenti costieri (progetto NSTP del NOAA)
- Il database sviluppato contiene dati generati dall'applicazione di diversi approcci per stabilire SQG basati sull'osservazione degli effetti biologici provocati negli organismi bentonici: EqP, SSTT, AET e SLC
- A tutti i dati utilizzati per costruire il database è stato attribuito lo stesso peso, a prescindere dal metodo impiegato per derivarli

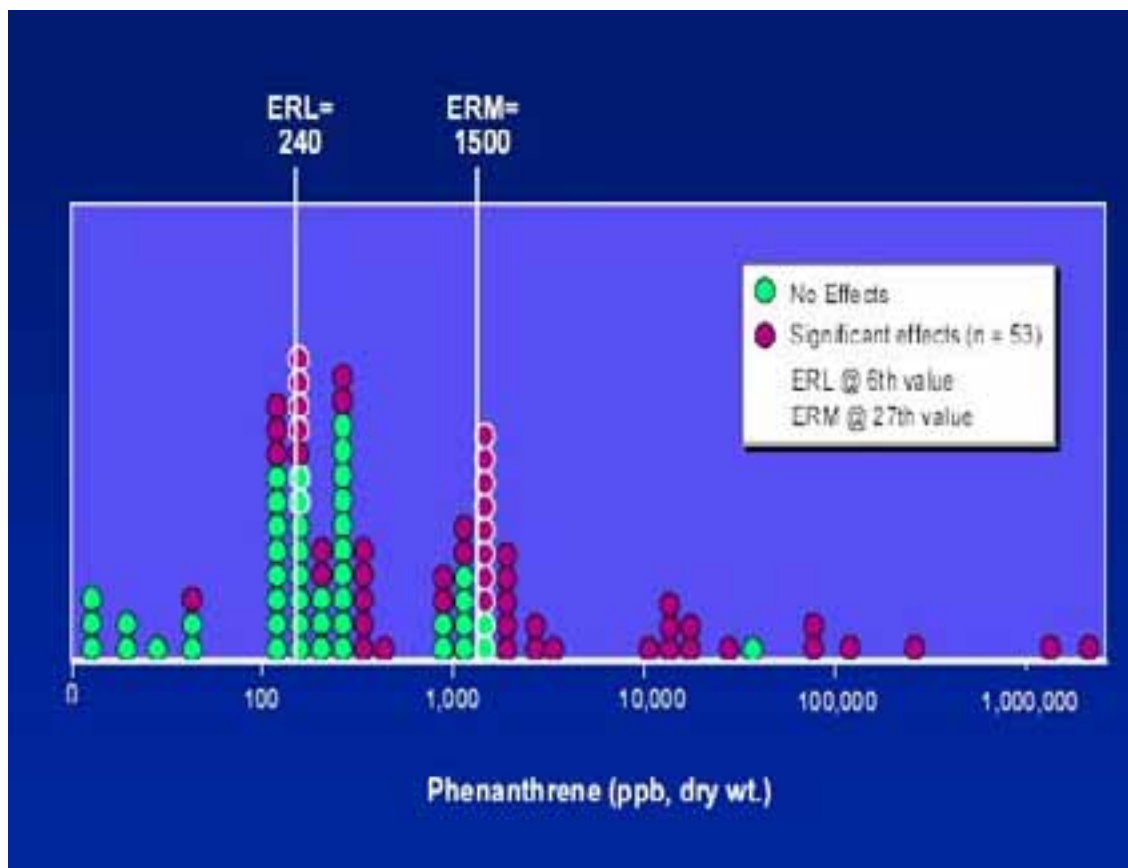
Approcci empirici

SQG determinati con l' approccio ER

- *effects range low* (**ERL**) (intervallo di effetto inferiore) e *effects range median* (**ERM**) (intervallo di effetto medio) che indicano rispettivamente le concentrazioni di contaminanti che corrispondono rispettivamente al 10^{mo} e al 50^{mo} percentile della distribuzione dei dati di concentrazione di uno specifico composto per i quali sono stati registrati effetti tossici sugli organismi bentonici
- questa metodologia è stata applicata per derivare criteri di qualità dei sedimenti sito specifici per aree della California

Approcci empirici

SQG determinati con l' approccio ER: esempio



- stima di ERL ed ERM per il fenantrene in cui i punti verdi indicano le conc. di fenantrene in sedimenti non tossici, mentre i punti in magenta indicano le conc. di fenantrene in sedimenti tossici

Approcci combinati

Approccio dei livelli di effetto (approccio Florida)

- denominato anche *modified weight of evidence* è stato sviluppato dal Florida Department of Environmental Protection (MacDonald, 1994) basandosi sull'estensione del database originariamente definito dal NOAA per sviluppare SQG per sedimenti marini
- Questo database contiene dati di caratterizzazione chimica di sedimenti ed associati effetti biologici derivati da test di tossicità su sedimenti drogati e/o risultati di studi di campo condotti su molti siti del Nord America, includendo dati di sedimenti che non hanno fatto registrare effetti biologici avversi per gli organismi bentonici (cosiddetti no effects data)

Approcci empirici

SQG determinati con l' approccio EL

- *threshold effects levels (TEL)* (livello soglia di effetto) e *probable effects levels (PEL)* (livello di probabile effetto) che indicano le concentrazioni di contaminanti che corrispondono alla media geometrica del 15^{mo} percentile di dati con effetto tossico e del 50^{mo} percentile dei dati di no effetto nel primo caso, e del 50^{mo} percentile dei dati con effetti tossici e dell'85^{mo} percentile dei dati di no effetto nel secondo caso.
- questo approccio è stato impiegato in Canada per derivare valori di TEL e PEL per sedimenti marini e per sedimenti di acque interne

Approcci combinati

Approccio basato sul consenso

- deriva SQG a partire da altri valori numerici precedentemente pubblicati, determinati mediante l'utilizzo di metodologie sia teoriche che empiriche per la protezione degli organismi bentonici
- i seguenti criteri di selezione dei valori di SQG da includere nel database sono presi in esame: la comprensibilità degli approcci di derivazione adottati dal metodo, il grado di correlazione tra dati di concentrazione misurati ed effetti biologici risultanti, l'originalità dell'approccio

Approcci combinati

SQG determinati con l'approccio CB

- *threshold effects concentrations (TEC)* (concentrazioni di effetto soglia) che rappresentano le concentrazioni di uno specifico contaminante al di sotto delle quali effetti negativi sugli organismi bentonici sono raramente attesi
- sono ricavati dalla media geometrica tra valori di *TEL* (SLC), *LEL* (EL), *ERL* (ER), *MET* (SLC) e *SQAL* (*EqP*)

Approcci combinati

Approccio basato sul consenso

- *probable effects concentrations* (**PEC**) (concentrazioni di probabile effetto) indicano le concentrazioni di ogni sostanza al di sopra delle quali effetti biologici nocivi sono frequentemente o sempre attesi
- sono ricavati dalla media geometrica tra valori di SEL (SLC), PEL (EL), ERM (ER), TET (SLC)
- Questo approccio è stato impiegato per derivare valori numerici di SQG per una varietà di sostanze e sedimenti. Dati di SQG CB di molti metalli, IPA, PCB e pesticidi sono stati sviluppati per sedimenti di acque interne ed adottati da diversi stati del Nord America (ad es.: EPA Regioni 3, 4 e 5 dell'EPA, Massachusetts, Wisconsin e Florida)

Quadro normativo

Normativa statunitense

Regioni EPA

- Non esistono valori di riferimento validi a livello nazionale;
- Le diverse regioni EPA ed i singoli stati hanno emanato SQG (Sediment Quality Guidelines);
- I criteri utilizzati dai diversi stati e regioni EPA sono diversi ed hanno portato a diversi valori di SQG;
- Gli approcci seguiti sono a singolo livello o a livello multiplo.



Quadro normativo

Normativa statunitense

SQG EPA Regione 3 (Singolo livello)

- Privilegiati i valori ottenuti da studi di esposizione cronica, dando priorità a quelli basati su valutazioni statistiche o sul consenso di diversi lavori (consensus-based).
- In assenza di questi dati, e limitatamente ai composti chimici che presentano un valore di log Kow compreso tra 2 e 6, gli standard di qualità ricavati con il metodo dell'equilibrio di ripartizione.
- In assenza di valori ricavati con il metodo consensus-based o con l'approccio dell'equilibrio di ripartizione, assunte come concentrazioni di riferimento quelle ricavate da studi specifici.
- In assenza di valori specifici per i sedimenti di acque interne, infine, considerate valide le concentrazioni di riferimento fissate per i sedimenti marini.

Quadro normativo

Normativa statunitense

SQG EPA Regione 5 (Singolo livello)

- livelli ecologici di analisi (ESL-Ecological Screening Level) per aria, acqua, sedimenti e suolo.
- I valori degli ESL dei composti organici nei sedimenti sono stati prevalentemente derivati da quelli relativi alle acque utilizzando l'approccio dell'equilibrio di ripartizione in base alla seguente equazione:

$$\text{ESL Sedimenti} = K_{oc} \times \text{ESL Acqua} \times 0.01$$

- Per quanto attiene ai metalli, i corrispondenti ESL dei sedimenti sono stati tipicamente ricavati mediante l'approccio consensus-based.

Quadro normativo

Normativa europea

Direttiva 2000/60/CE - Definizioni

- Articolo 4: gli Stati membri proteggono, migliorano e ripristinano tutti i corpi idrici superficiali (...) al fine di raggiungere un buono stato delle acque superficiali in base alle disposizioni di cui all'allegato V entro 15 anni dall'entrata in vigore della presente direttiva;
- «buono stato delle acque superficiali»: lo stato raggiunto da un corpo idrico superficiale qualora il suo stato, tanto sotto il profilo ecologico quanto sotto quello chimico, possa essere definito almeno «buono»;
- «buono stato ecologico»: stato di un corpo idrico, espressione della qualità della struttura e del funzionamento degli ecosistemi acquatici associati alle acque superficiali, classificato a norma dell'allegato V;

Quadro normativo

Normativa europea

Direttiva 2000/60/CE - Definizioni

- «buono stato chimico delle acque superficiali»: stato chimico richiesto per conseguire gli obiettivi ambientali per le acque superficiali fissati dall'articolo 4, paragrafo 1, lettera a), ossia lo stato raggiunto da un corpo idrico superficiale nel quale la concentrazione degli inquinanti non supera gli standard di qualità ambientali fissati dall'allegato IX, e in forza dell'articolo 16, paragrafo 7 e di altre normative comunitarie pertinenti che istituiscono standard di qualità ambientale a livello comunitario;
- «standard di qualità ambientale (SQA)»: la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti e nel biota che non deve essere superata, per tutelare la salute umana e l'ambiente;

Quadro normativo

Normativa europea

Direttiva 2000/60/CE

- Art.16: La Commissione presenta proposte riguardanti gli standard di qualità relativi alla concentrazione delle sostanze prioritarie nelle acque superficiali, nei sedimenti e nel biota.
- Allegato V, sezione 1.2.6: (...) gli standard di qualità ambientale possono essere fissati per l'acqua, i sedimenti o il biota:
- (...) dovrebbero essere ottenuti dati relativi agli effetti acuti e cronici per (...) l'«insieme di base» dei taxa (...) seguente:
 - alghe e/o macrofite
 - dafnia od organismi rappresentativi delle acque saline
 - pesci.

Quadro normativo

Normativa europea

Direttiva 2000/60/CE

- Lo stato di un corpo idrico viene definito tenendo in considerazione lo stato biologico, idrologico e fisico-chimico.
- Gli SQA si configurano come dei valori che caratterizzano quantomeno uno degli aspetti che definiscono buono lo stato di un corpo idrico, ovvero lo stato chimico
- In questa accezione, si configurano pertanto come valori limite, il cui superamento non consente di definire “buono” lo stato chimico del corpo idrico, visto come obiettivo a “lungo termine” (2015!!!) dalla direttiva.
- Gli SQA non sono pertanto valori di screening (Tier I), il cui superamento determini la necessità di ulteriori approfondimenti sito-specifici (Tier II).

Quadro normativo

Normativa europea

Direttiva 2008/105/CE

- Art. 1: La presente direttiva istituisce standard di qualità ambientale (SQA) per le sostanze prioritarie e per alcuni altri inquinanti come previsto all'articolo 16 della direttiva 2000/60/CE, al fine di raggiungere uno stato chimico buono delle acque superficiali e conformemente alle disposizioni e agli obiettivi dell'articolo 4 di tale direttiva.
- Art. 3: Conformemente all'articolo 1 della presente direttiva e all'articolo 4 della direttiva 2000/60/CE, gli Stati membri applicano gli SQA figuranti nell'allegato I, parte A, della presente direttiva ai corpi idrici superficiali.

Quadro normativo

Normativa europea

Direttiva 2008/105/CE

• In alcune categorie di acque superficiali gli Stati membri possono decidere di applicare gli SQA per i sedimenti e/o il biota anziché quelli previsti nell'allegato I, parte A. Gli Stati membri che optano per questa procedura:

a) applicano, per il mercurio e i relativi composti, uno SQA di 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, e/o per l'esaclorobenzene, uno SQA di 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e/o per l'esaclorobutadiene, uno SQA di 55 $\mu\text{g}/\text{kg}$; questi SQA si applicano ai tessuti (peso a umido) per i quali si sceglie l'indicatore più appropriato tra pesci, molluschi, crostacei e altro biota;

• b) fissano e applicano, per determinate sostanze, SQA diversi da quelli di cui alla lettera a) per i sedimenti e/o il biota. Questi SQA offrono almeno lo stesso livello di protezione offerto dallo SQA per le acque di cui all'allegato I, parte A;

Approcci da adottare per scegliere valori di SQA: Proposte di linee guida EU

Approccio proposto dalla Comunità Europea (TGD, 1996) e dal Fraunhofer Institute (2002)

- valori di SQA (standard di qualità ambientali) per i sedimenti vanno stabiliti per le sostanze con $\log(Kp) \geq 3$
- si analizzano le concentrazioni dei contaminanti nel materiale particolato sospeso invece che nello strato di sedimenti depositati sul fondo
- per fissare valori di SQA per sedimenti la priorità viene attribuita a metodi empirici basati su test tossicologici, in assenza di tali dati possono essere utilizzati anche modelli basati sull'approccio EqP con appositi criteri delle acque (PNEC)

Approcci da adottare per scegliere valori di SQA: Proposte di linee guida EU

Approccio proposto dalla Comunità Europea (TGD, 1996) e dal Fraunhofer Institute (2002)

- per i metalli si sconsiglia di utilizzare l'approccio EPA (AVS/SEM) e si propone l'approccio di *added risk* stimando il massimo incremento che può essere tollerato dalla specie bentoniche rispetto ad un valore di fondo
- gli SQA, a differenza degli SQG statunitensi, sono proposti come parametri normativi vincolanti, il cui superamento obbligherebbe ad attivare procedure di gestione.

Quadro normativo

Normativa italiana

D.M. 367/03

Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs 11 maggio 1999, n. 152

- Fissa gli standard di qualità delle acque superficiali (2008 – 2015)
- Individua gli standard di qualità per i sedimenti di acque marine marino-costiere, lagune e stagni costieri per alcune categorie di contaminanti.

Quadro normativo

Normativa italiana

D.M. 152/06

- I corpi idrici significativi (...) devono essere conformi entro il 31 dicembre 2008 agli standard di qualità riportati alla Tabella 1/A dell'Allegato 1 alla parte terza del presente decreto, la cui disciplina sostituisce ad ogni effetto quella di cui al decreto ministeriale 6 novembre 2003, n. 367
- Con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio viene data attuazione al disposto dell'articolo 16 della direttiva 2000/60/CE entro il 31 dicembre 2015.

Linee guida nazionali

Fiumi Saline ed Alento (marzo 2008)

- Definisce Livelli Chimici di Riferimento (LCR) non sito specifici, che, in analogia alle CSC (Concentrazioni Soglia di Contaminazione) (...) (D.Lgs. 152/06) possano evidenziare i tratti di corso d'acqua che necessitano di specifiche indagini finalizzate alla definizione della eco-compatibilità dei sedimenti e, conseguentemente, alla eventuale individuazione di tratti di alveo da sottoporre ad ulteriori interventi;
- I soli LCR non possono propriamente definirsi dei valori di riferimento per lo stato qualitativo di un corso d'acqua che, dovrebbe essere sempre affrontato a scala sito specifica e con metodologie appropriate.
- Per tale motivo è importante sottolineare che i LCR non costituiscono necessariamente i livelli cui tendere in occasione di eventuali interventi di bonifica.

Linee guida nazionali

LCR

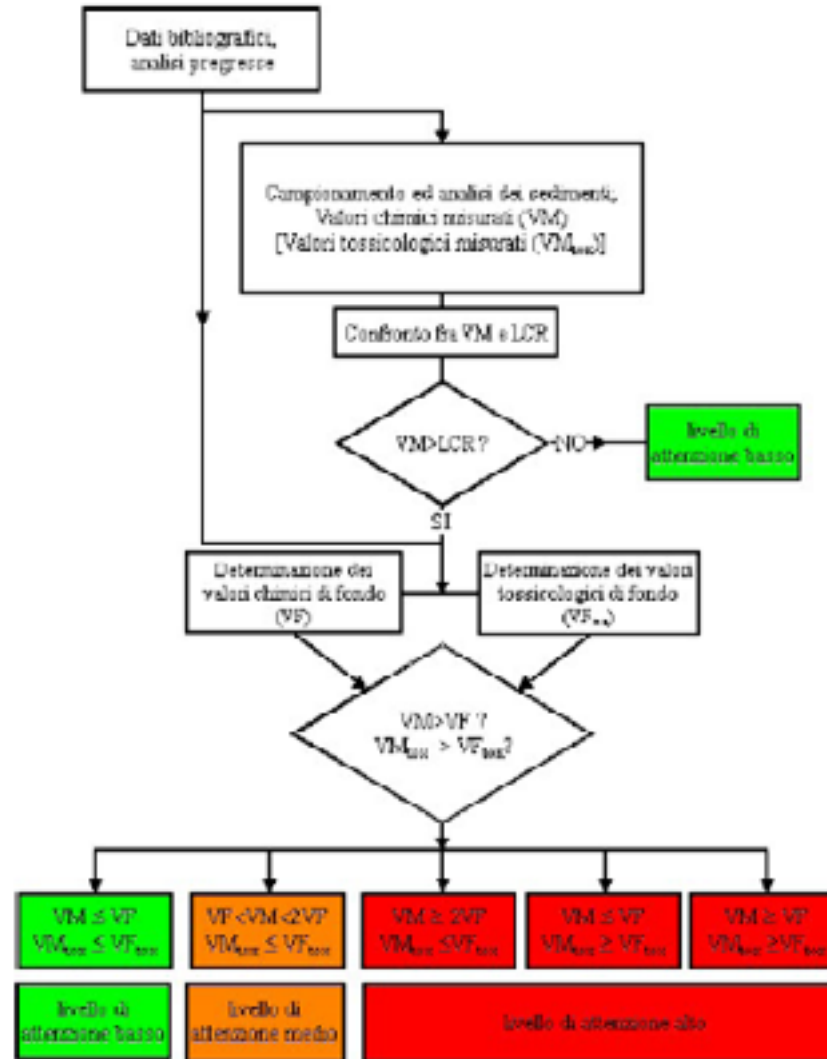
	LCR $\mu\text{g/kg}$ dw (Italy)	Col. A (mg/kg) D.Lgs 152/06 ⁽¹⁾	Col. B (mg/kg) D.Lgs 152/06 ⁽²⁾	DM 367/03 ⁽³⁾ ($\mu\text{g/kg}$)
Naftalene	0,20			35
Antracene	3,0			45
Fluorantene	11			110
Benzo(a)pirene	10	0.1	10	30
Benzo(b)fluorantene	12	0.5	10	40
Benzo(k)fluorantene	12	0.5	10	20
Benzo(g,h,i)perilene	25	0.1	10	55
Indenopirene	35	0.1	5	70
Esaclorobenzene	1,8	0.05	5	0.1
α -esaclorocicloesano	0,01	0.01	0.1	0.2
β -esaclorocicloesano	0,01	0.01	0.5	0.2
γ -esaclorocicloesano (lindano)	0,05	0.01	0.5	0.2
DDT	0,5	0.01	0.1	0.5
DDE	0,9	0.01	0.1	0.5
DDD	0,3	0.01	0.1	0.5
Dieldrin	0,1	0.01	0.1	0.2
PCDD+PCDF, PCB ₂₁ (*)	15×10^{-3} (TE)	1×10^{-5}	15×10^{-4}	1.5×10^{-3}
PCB totali (**)	2.9	0.06	5	4

EqP
Fondo

	LCR (APAT) (mg/kg)	Col. A (mg/kg) D.Lgs 152/06 ⁽¹⁾	Col. B (mg/kg) D.Lgs 152/06 ⁽²⁾	DM 367/03 ⁽³⁾ (mg/kg)
As	13	20	50	12
Cd	0.5	2	15	0,3
Cr Tot	47	150	800	50
Cr _{VI} ^(*)	5			5
Hg	0.4	1	5	0,3
Ni	56	120	500	30
Pb	41	100	1000	30

Linee guida nazionale

Processo decisionale



Linee guida nazionale

Fiumi Saline ed Alento – livelli di attenzione

- livello di attenzione “basso”: il campione VM mostra concentrazioni chimiche inferiori ai LCR, o, in alternativa, i valori chimici e di ecotossicità (per tutti e tre i test) non sono significativamente maggiori a quelli dell’area di riferimento.
- livello di attenzione “medio”; il campione VM mostra concentrazioni chimiche inferiori a 2VF, ma le indagini ecotossicologiche (per tutti e tre i test) che non mostrano significativi discostamenti rispetto all’area di riferimento;
- livello di attenzione “alto”; a) il campione VM mostra concentrazioni chimiche maggiori di 2VF, seppure con una tossicità inferiore a quella dell’area di riferimento; b) il campione mostra una ecotossicità significativamente maggiore (anche se per un solo test) a quella riscontrata nell’area di riferimento.

Verso una proposta di standard nazionali

- **Composti organici**

Metodi

Acqua interstiziale (biodisponibilità)

Metodi empirici (richiedono dati di campo)

Equilibrio di ripartizione (certo solo per i non ionici)

- **Metalli**

Possibile definire solo standard sito-specifici

Metodi

Valori di fondo

AVS-SEM (cumulativo)

Acqua interstiziale (biodisponibilità)

Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

FASE 1: Analisi e raccolta dei diversi valori di K_{ow} e K_{oc} presenti in letteratura e delle equazioni di regressione per il calcolo del K_{oc}

Fonti utilizzate:

1) Valori numerici

- Database ISS-ISPEL
- Dati EPA sull'applicazione dell'EqP
- Database Texas (Texas Risk Reduction Program)
- Sablijc (1995)
- Karichoff (1981;1995)
- Watts (1997)

2) Equazioni di regressione presenti in letteratura

eq. 1	$\log K_{oc} = 0,983 \log K_{ow} + 0,00028$	non ionici
eq. 2	$\log K_{oc} = 0,81 \log K_{ow} + 0,1$	idrofobici
eq. 3	$\log K_{oc} = 0,52 \log K_{ow} + 1,02$	non idrofobici
eq. 4	$\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$	fitosanitari
eq. 5	$\log K_{oc} = 0,544 \log K_{ow} + 1,377$	IPA e fitosanitari
eq. 6	$\log K_{oc} = 0,989 \log K_{ow} - 0,346$	IPA e benzene
eq. 7	$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,21$	IPA

Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

FASE 2: Selezione ed analisi di sensibilità dei valori di K_{ow} e K_{oc}

Priorità:

ISS-ISPEL > EPA > TEXAS > valore minore tra le altre fonti

FASE 3: Confronto tra i limiti per le acque superficiali stabiliti in Italia, Europa e U.S.A.

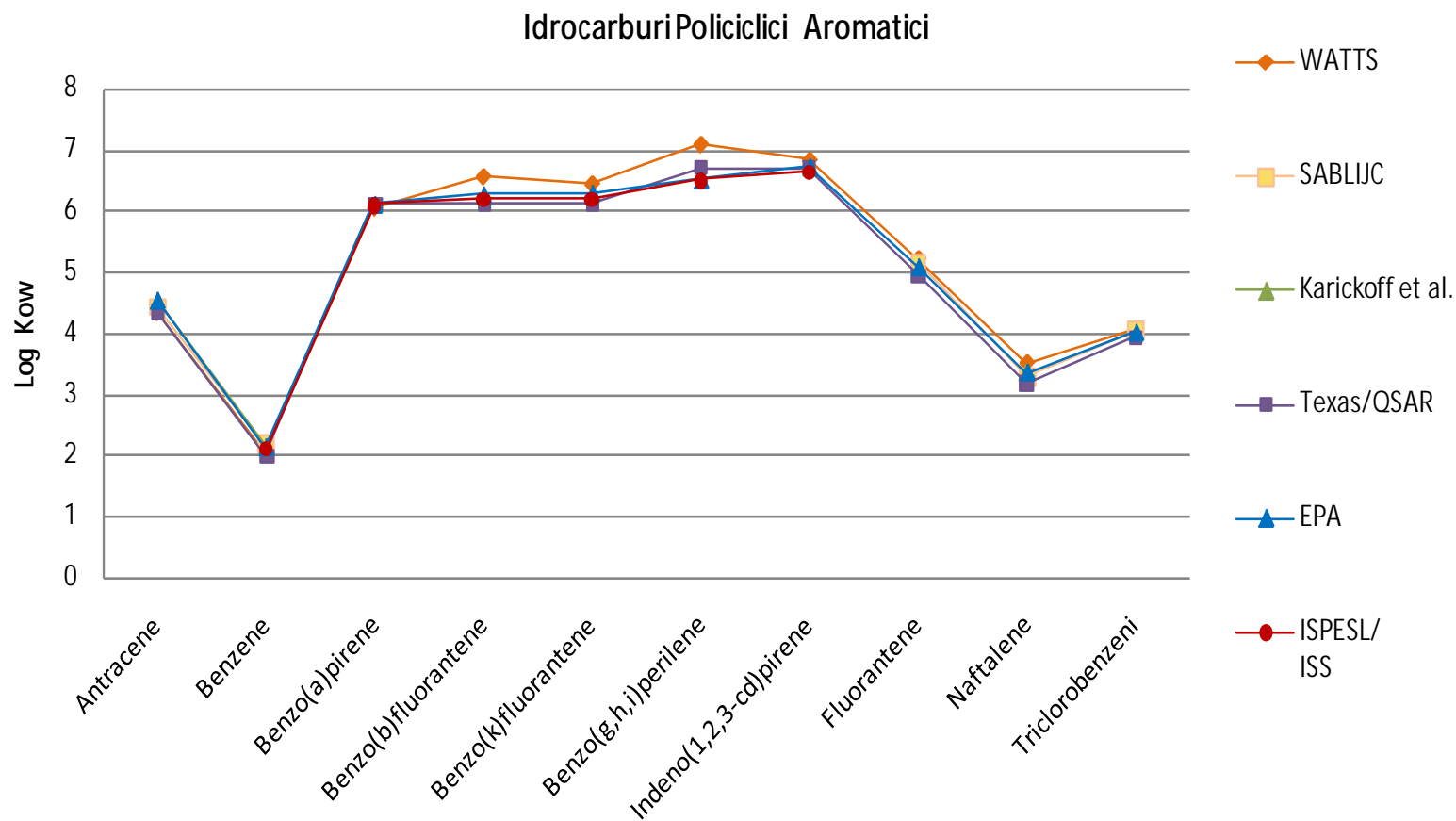
FASE 4: Calcolo dei valori limite sui sedimenti in base all'equilibrio di ripartizione ($f_{oc}=1\%$)

FASE 5: Confronto dei valori ricavati con quelli fissati negli USA per le Regioni 3 e 5

FASE 6: Confronto dei valori ricavati con quelli proposti dall'ISPRA e con quelli ricavati utilizzando altri approcci (MacDonald, 2000)

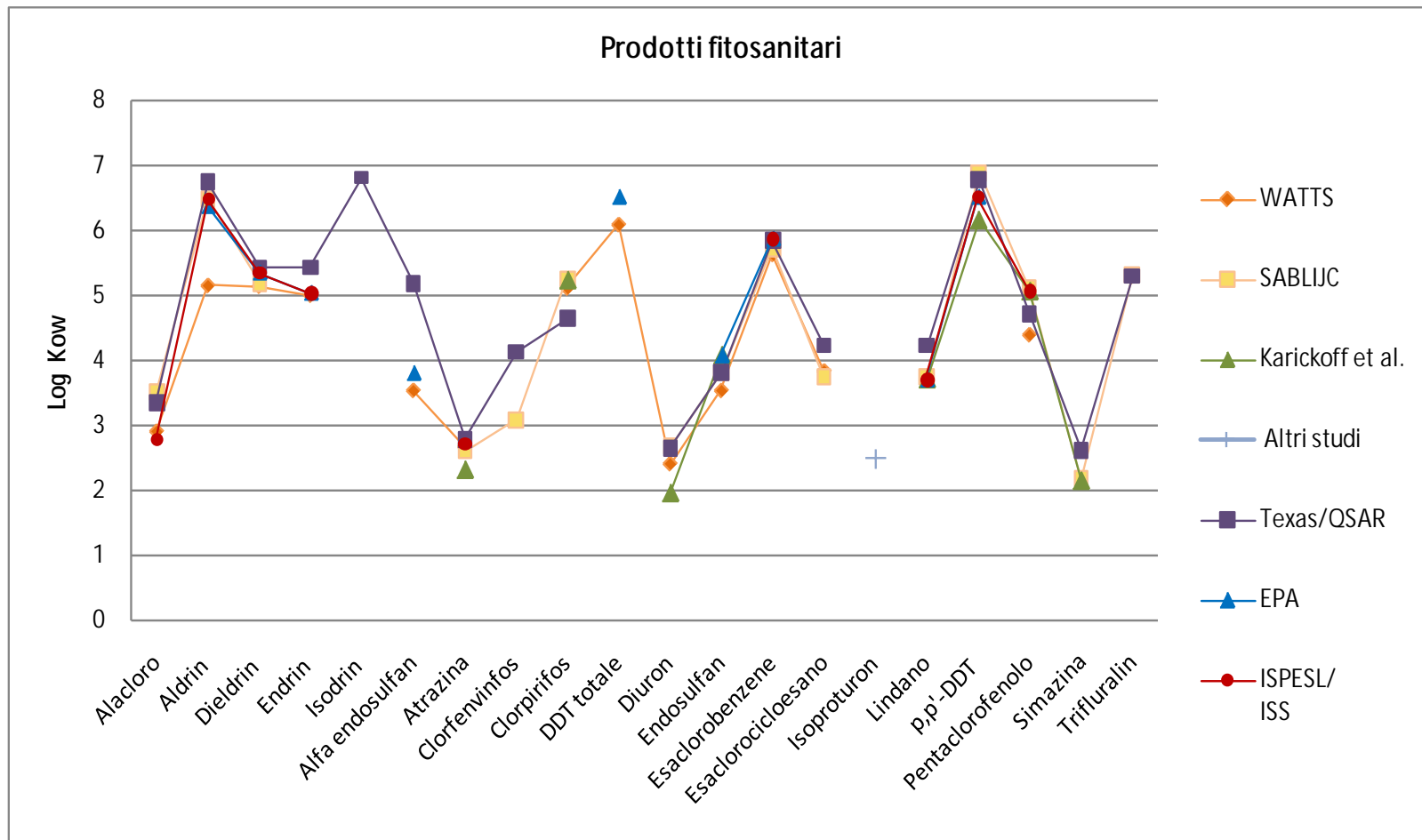
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Valori di Log Kow (1/3)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

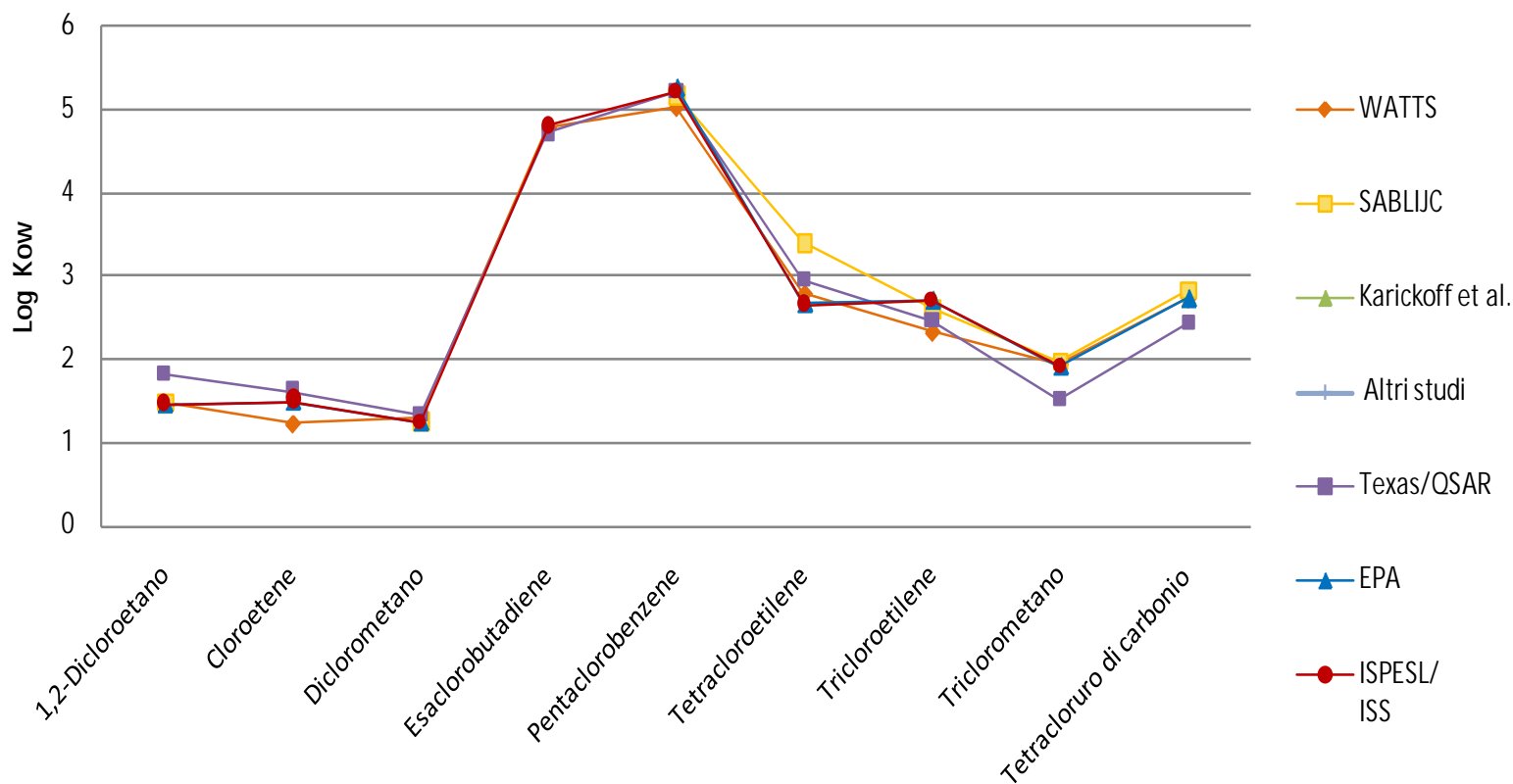
Valori di Log Kow (2/3)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

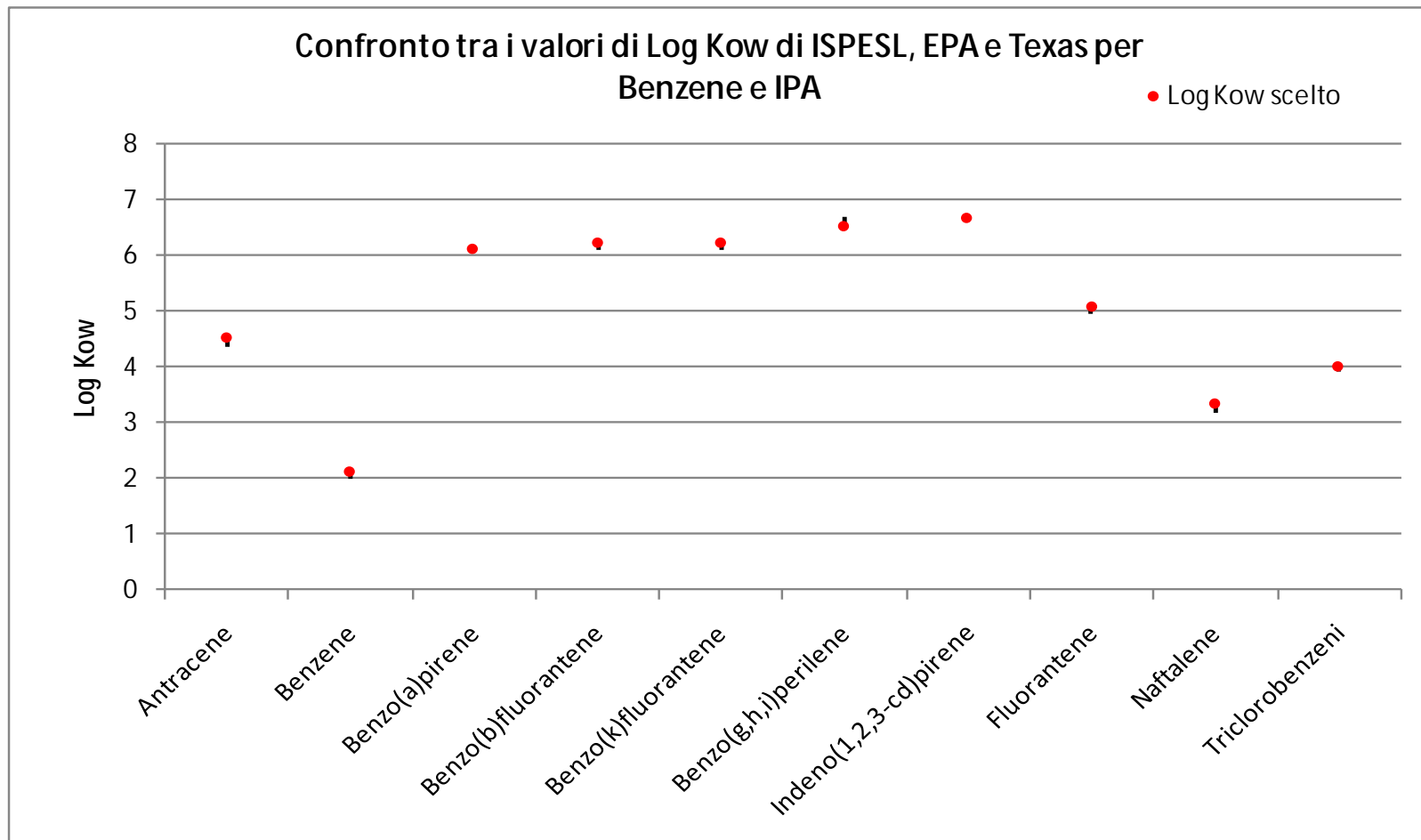
Valori di Log Kow (3/3)

Alifatici Clorurati e organici semivolatili



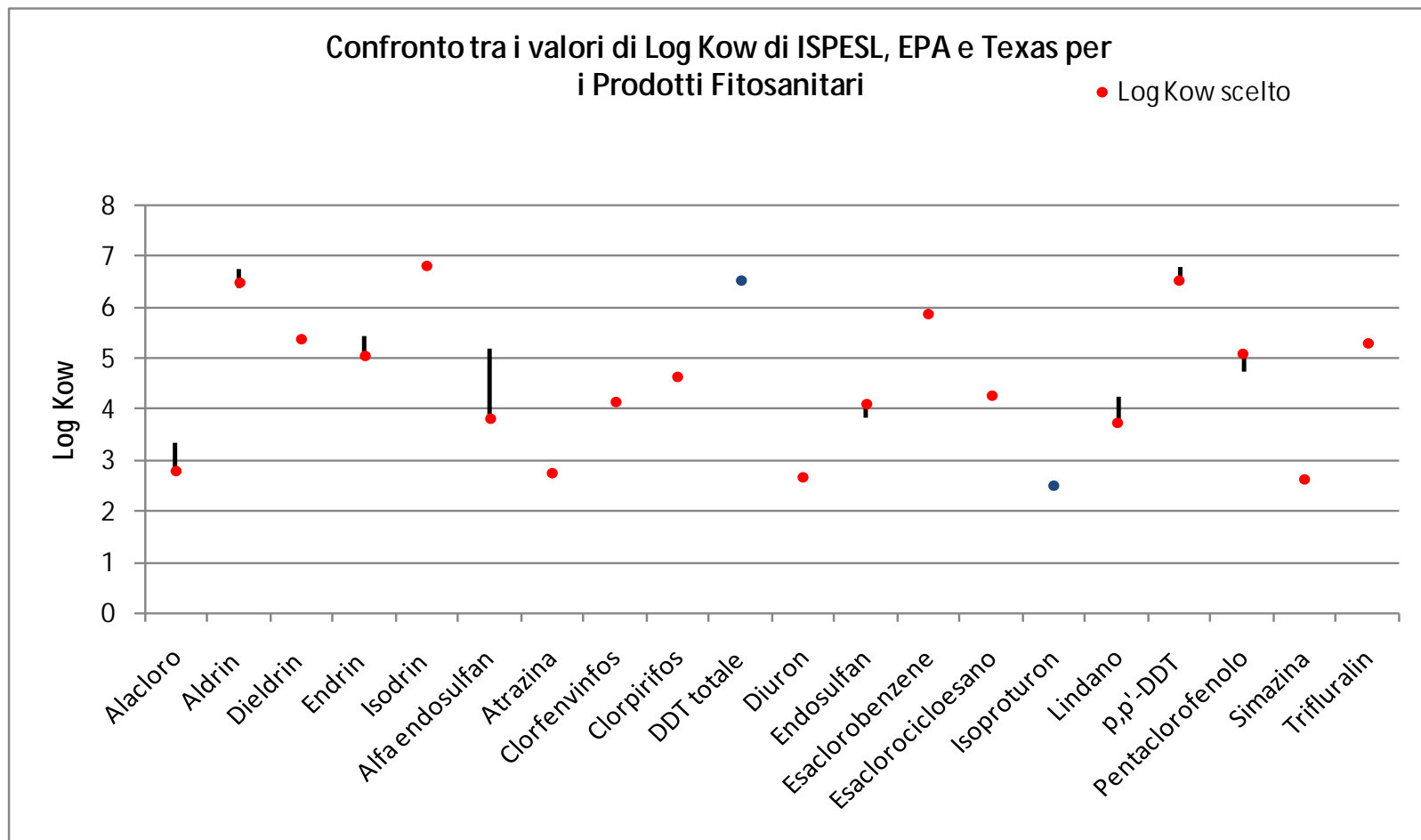
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Variabilità valori di Log Kow ISS-ISPEL, EPA e TEXAS (1/2)



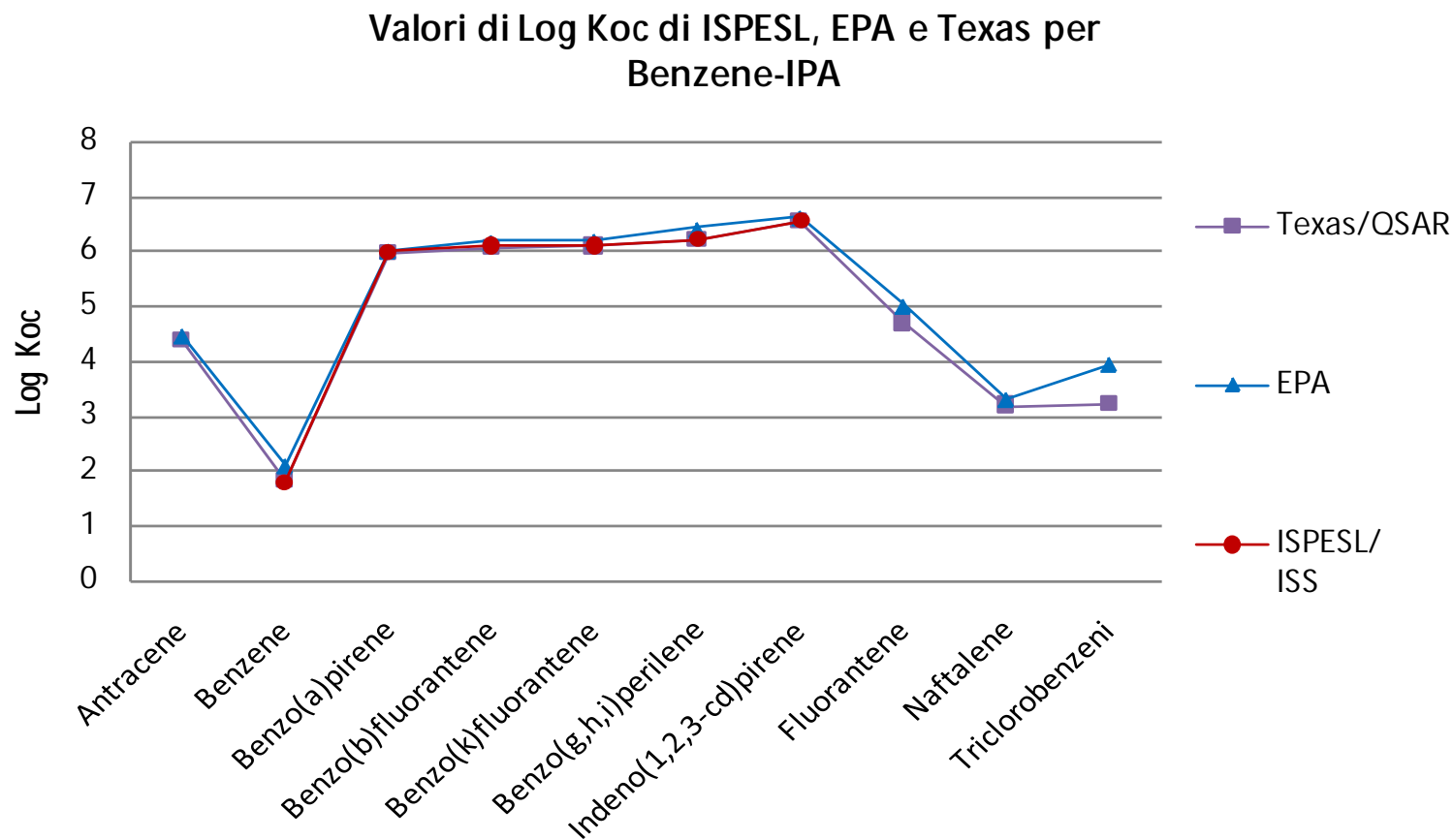
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Variabilità valori di Log Kow ISS-ISPEL, EPA e TEXAS (2/2)



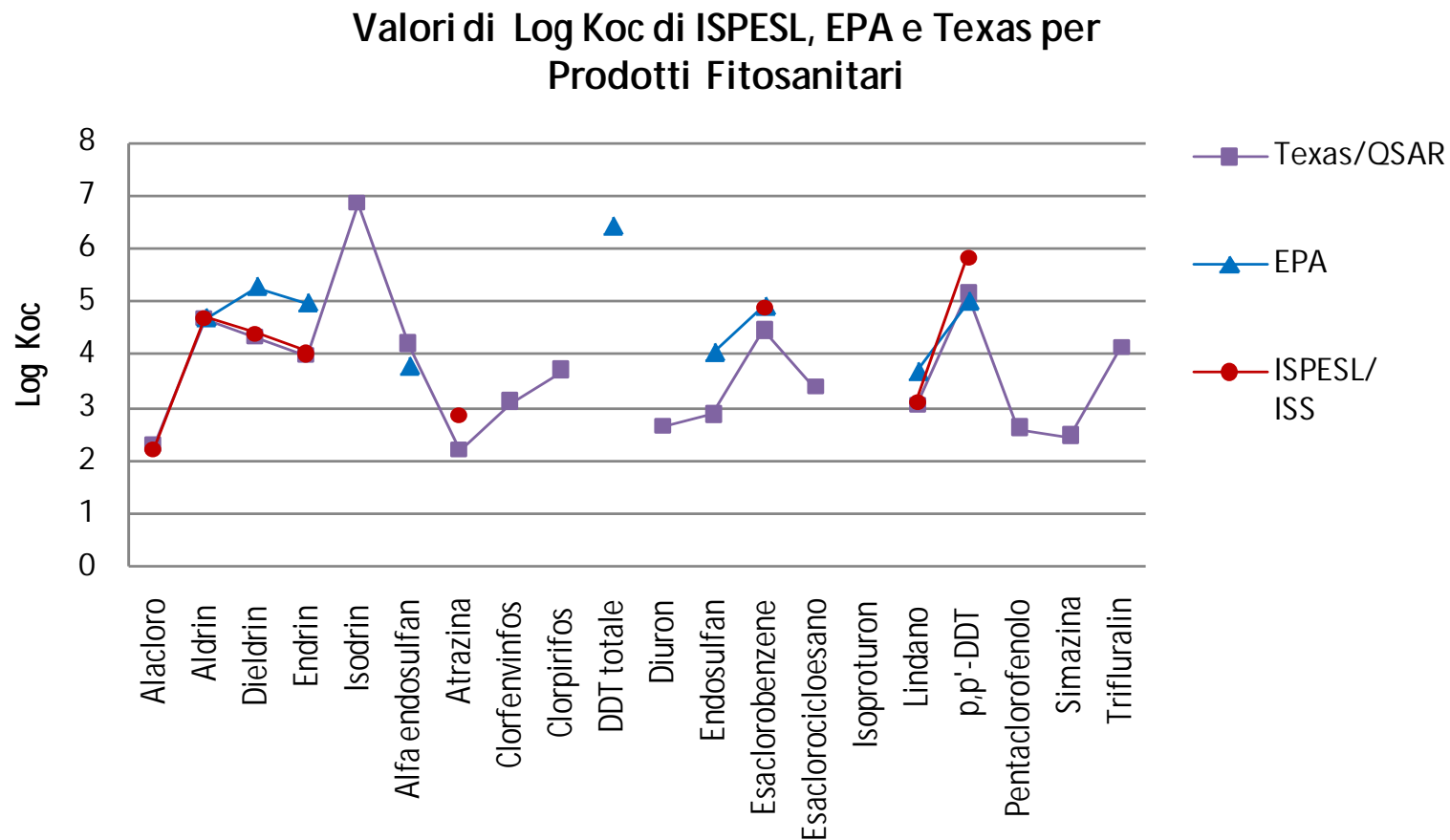
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Valori di Log Koc per ISS-ISPEL, EPA e TEXAS (1/3)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

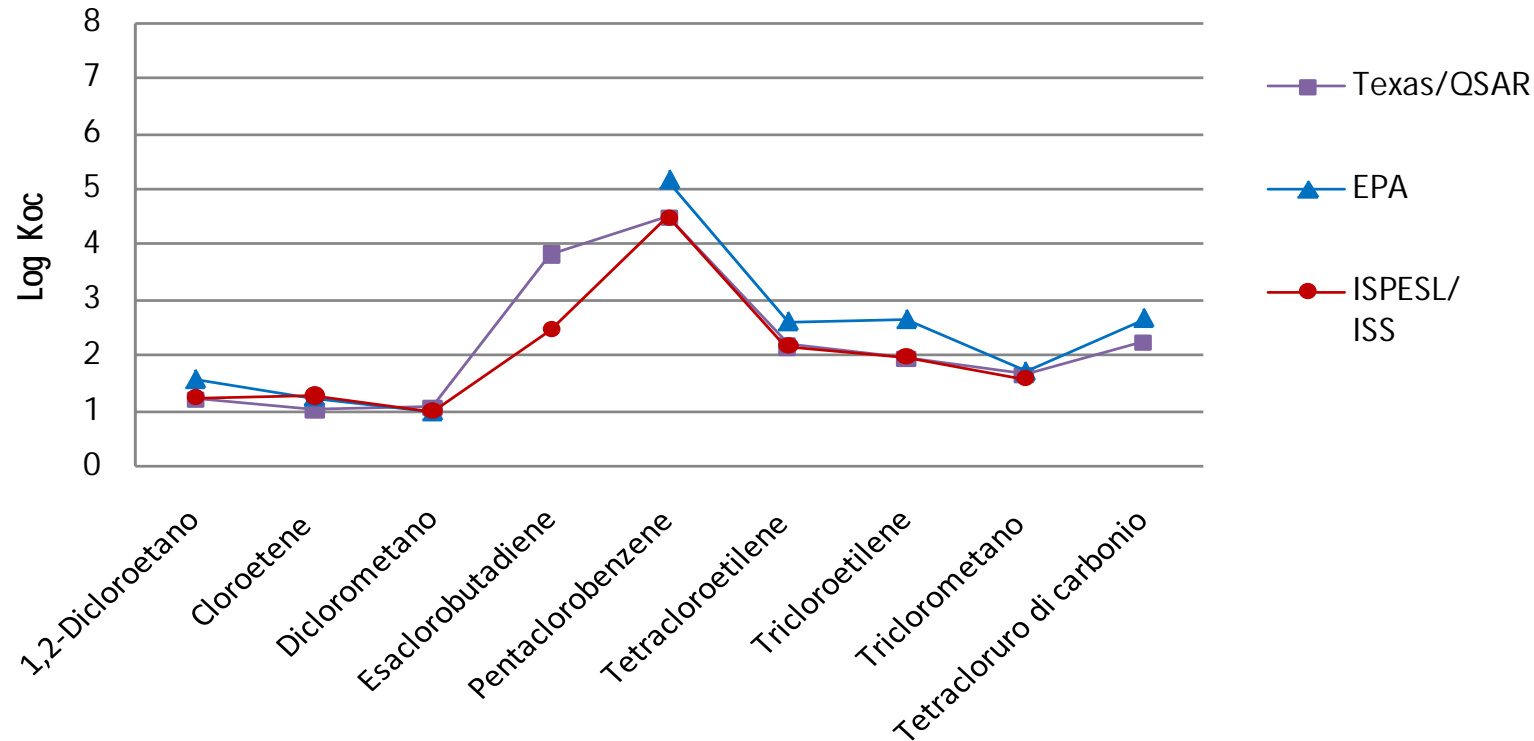
Valori di Log Koc per ISS-ISPEL, EPA e TEXAS (2/3)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

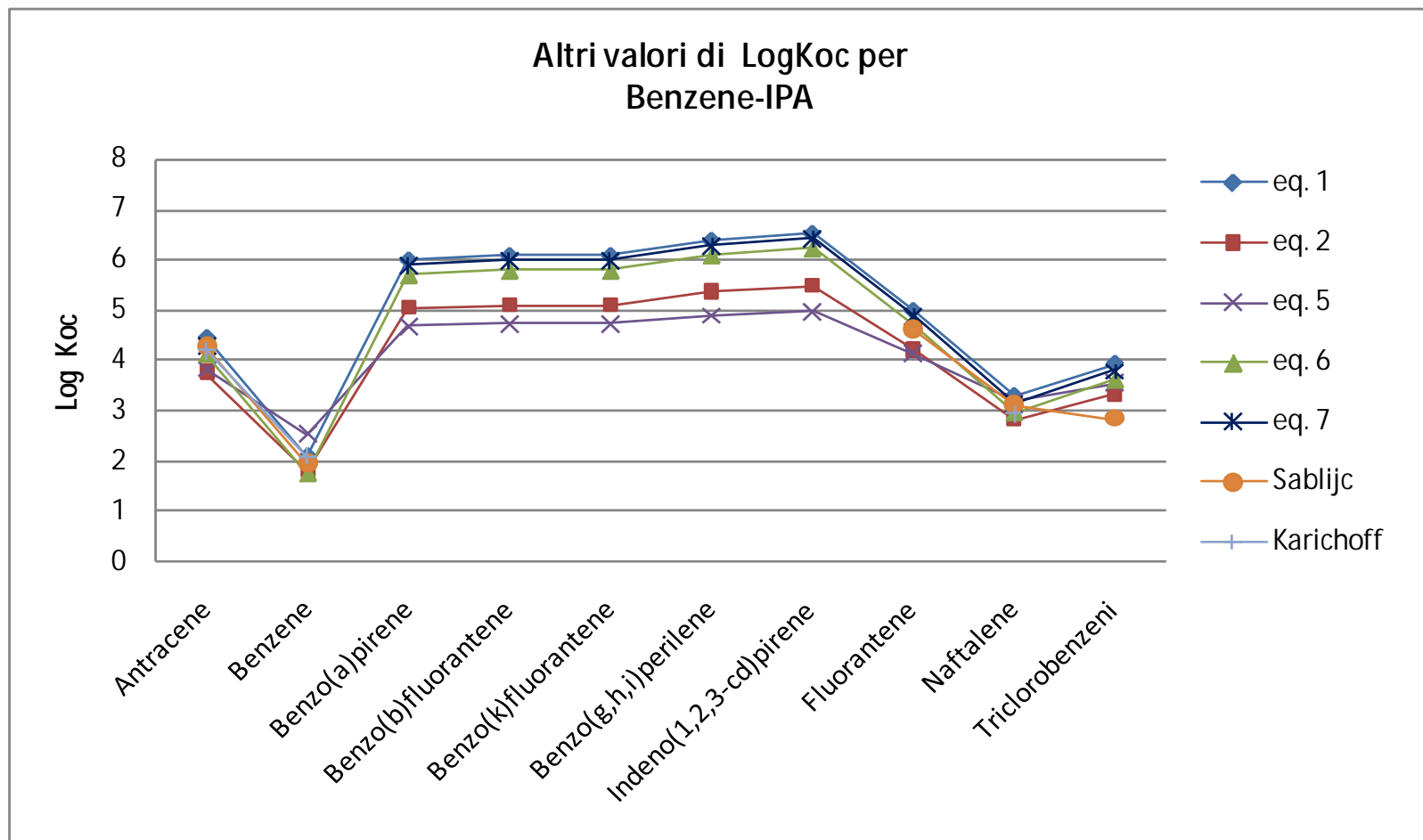
Valori di Log Koc per ISS-ISPEL, EPA e TEXAS (3/3)

Valori di Log Koc di ISPEL, EPA e Texas per Alifatici clorurati e organici semivolatili



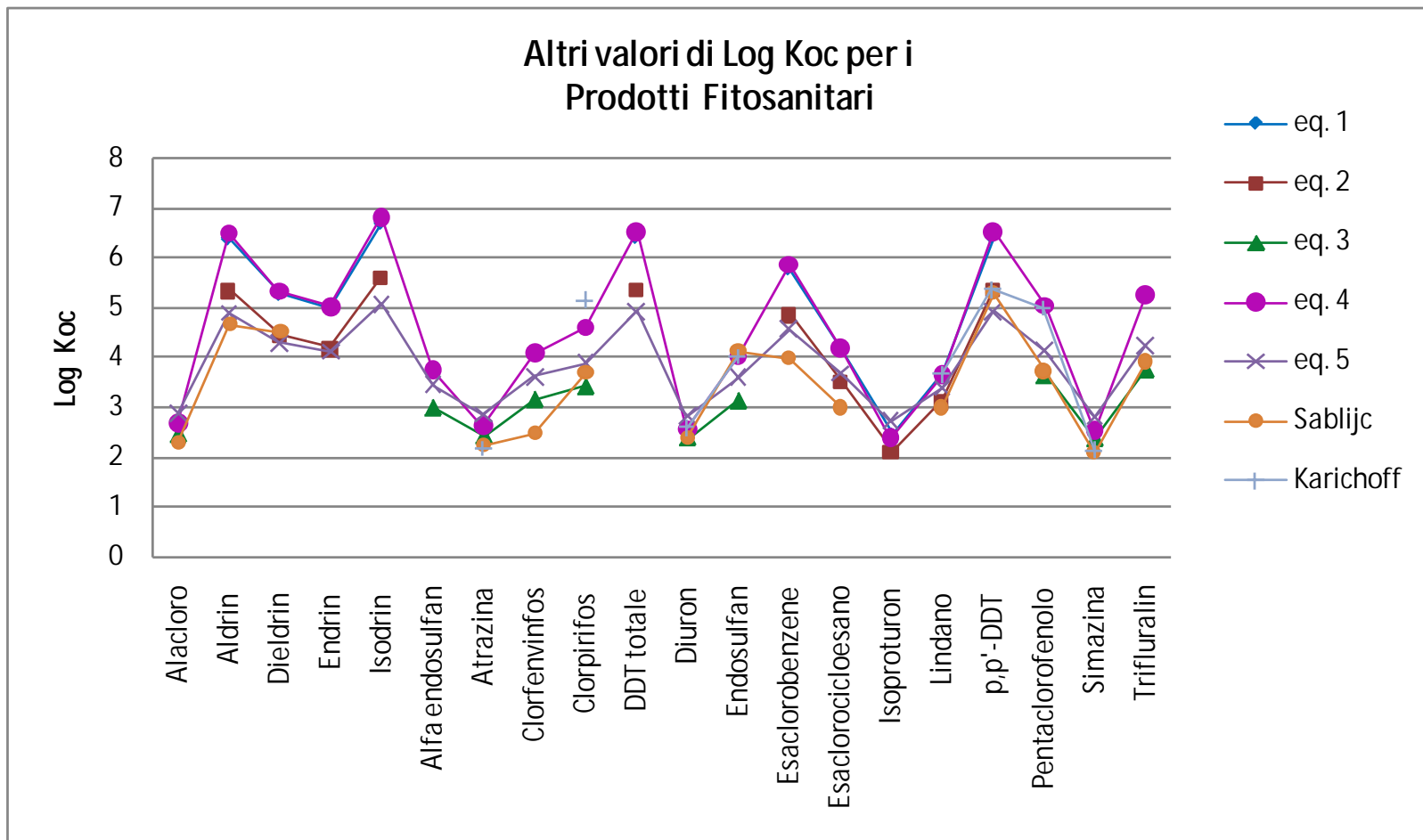
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Altri valori di Log Koc (1/3)



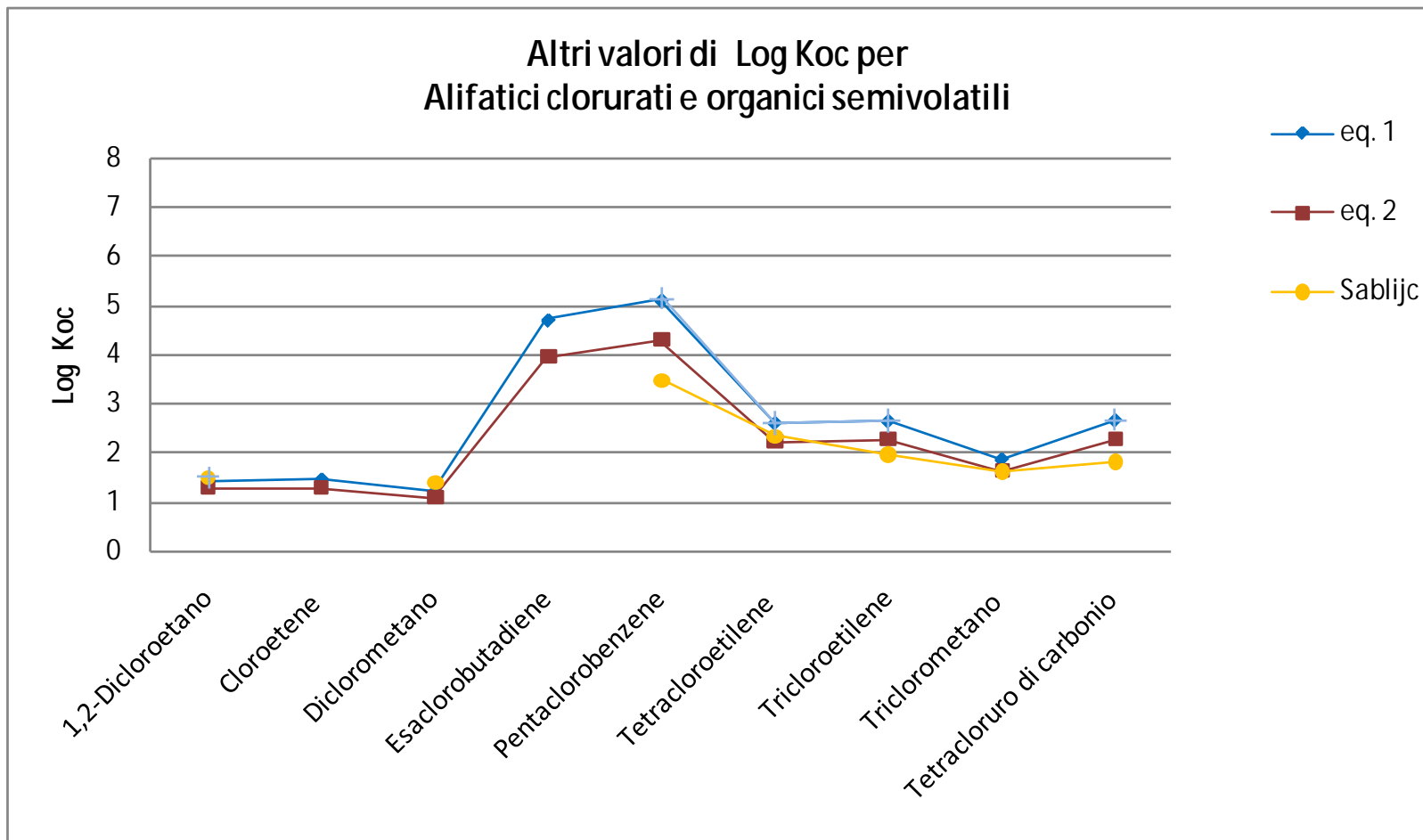
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Altri valori di Log Koc (2/3)



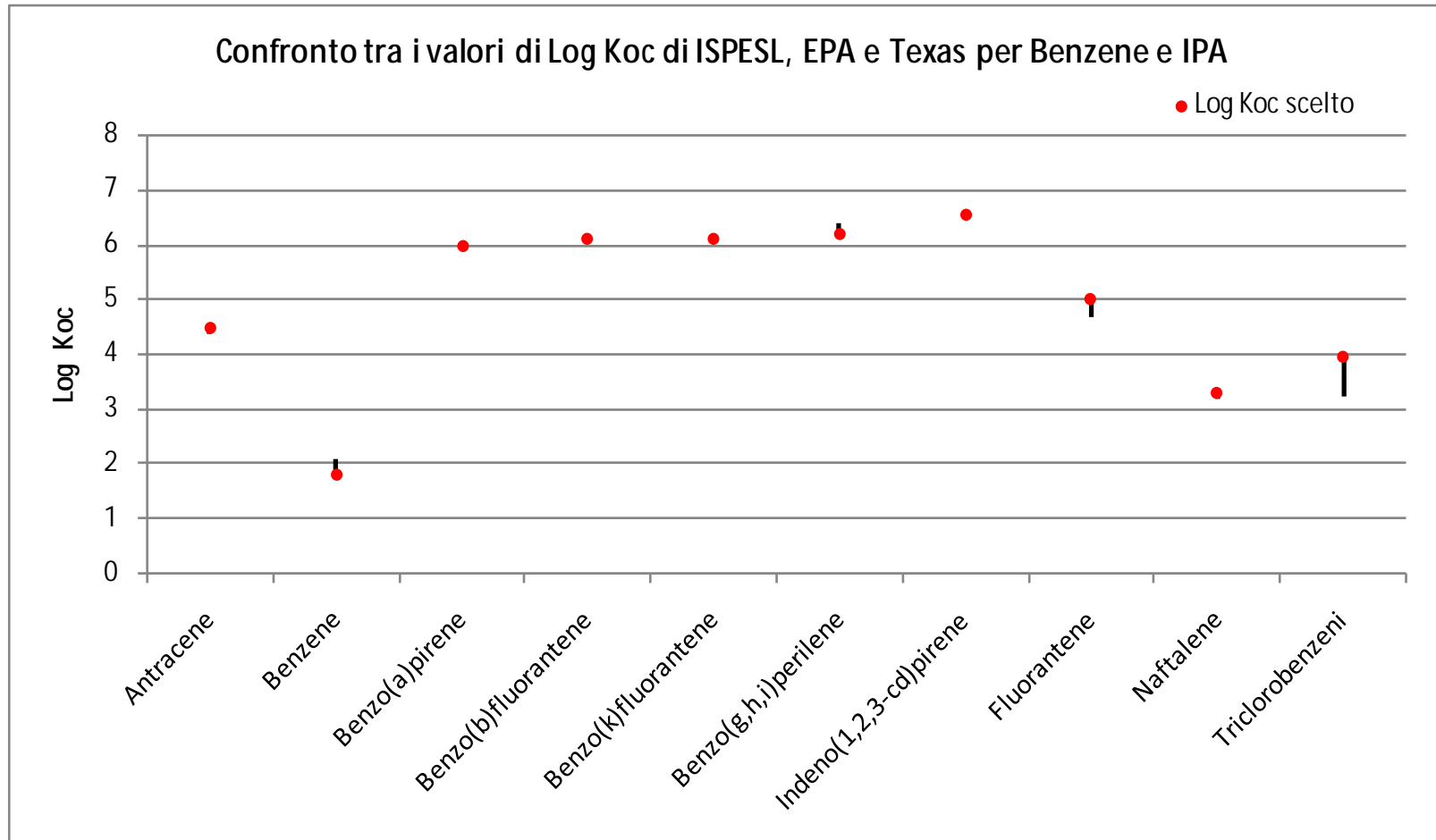
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Altri valori di Log Koc (3/3)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

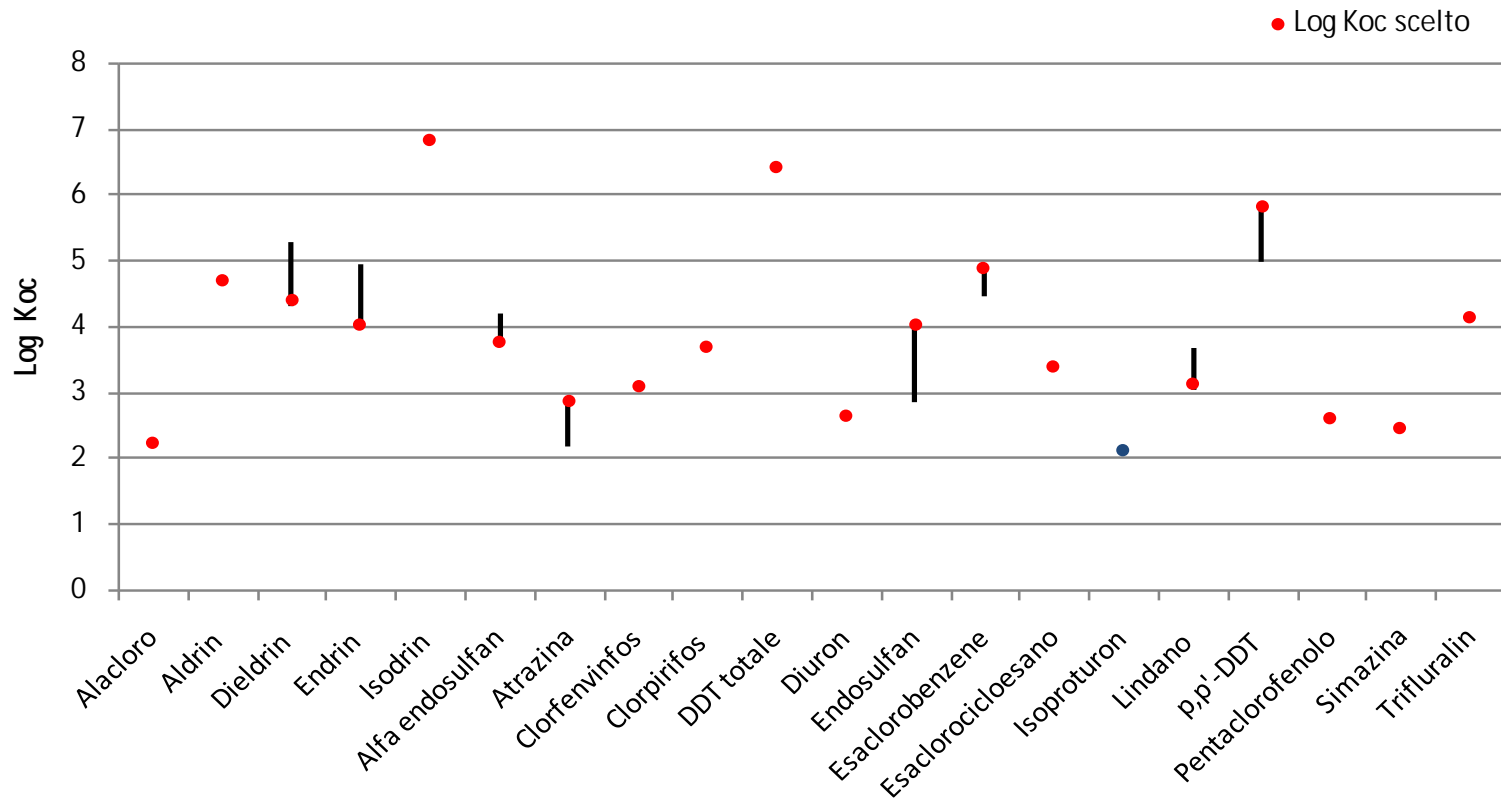
Variabilità dei valori di Log Koc di ISPEL, EPA e TEXAS (1/3)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

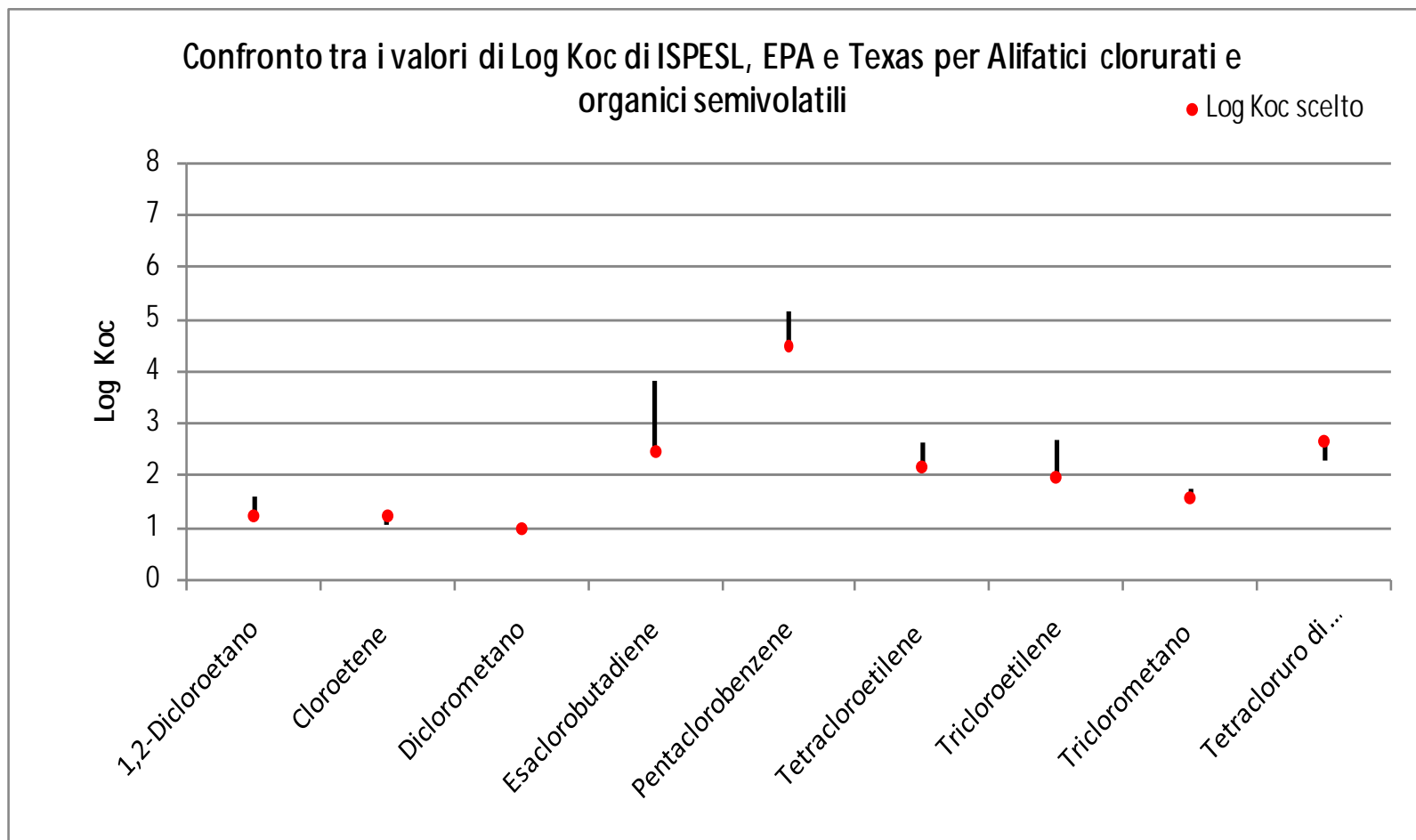
Variabilità dei valori di Log Koc di ISPEL, EPA e TEXAS (2/3)

Confronto tra i valori di Log Koc di ISPEL, EPA e Texas per i Prodotti Fitosanitari



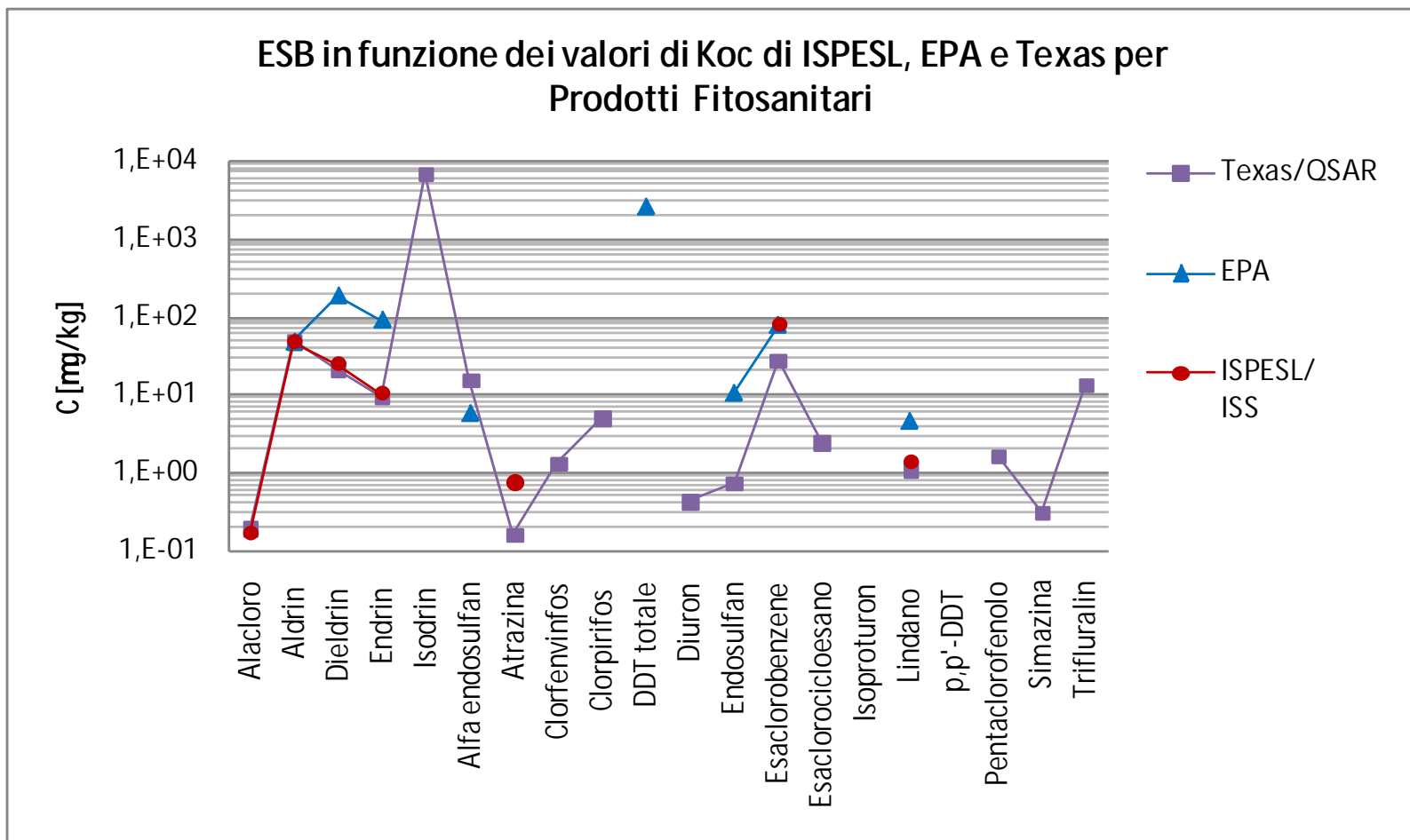
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Variabilità dei valori di Log Koc di ISPEL, EPA e TEXAS (3/3)



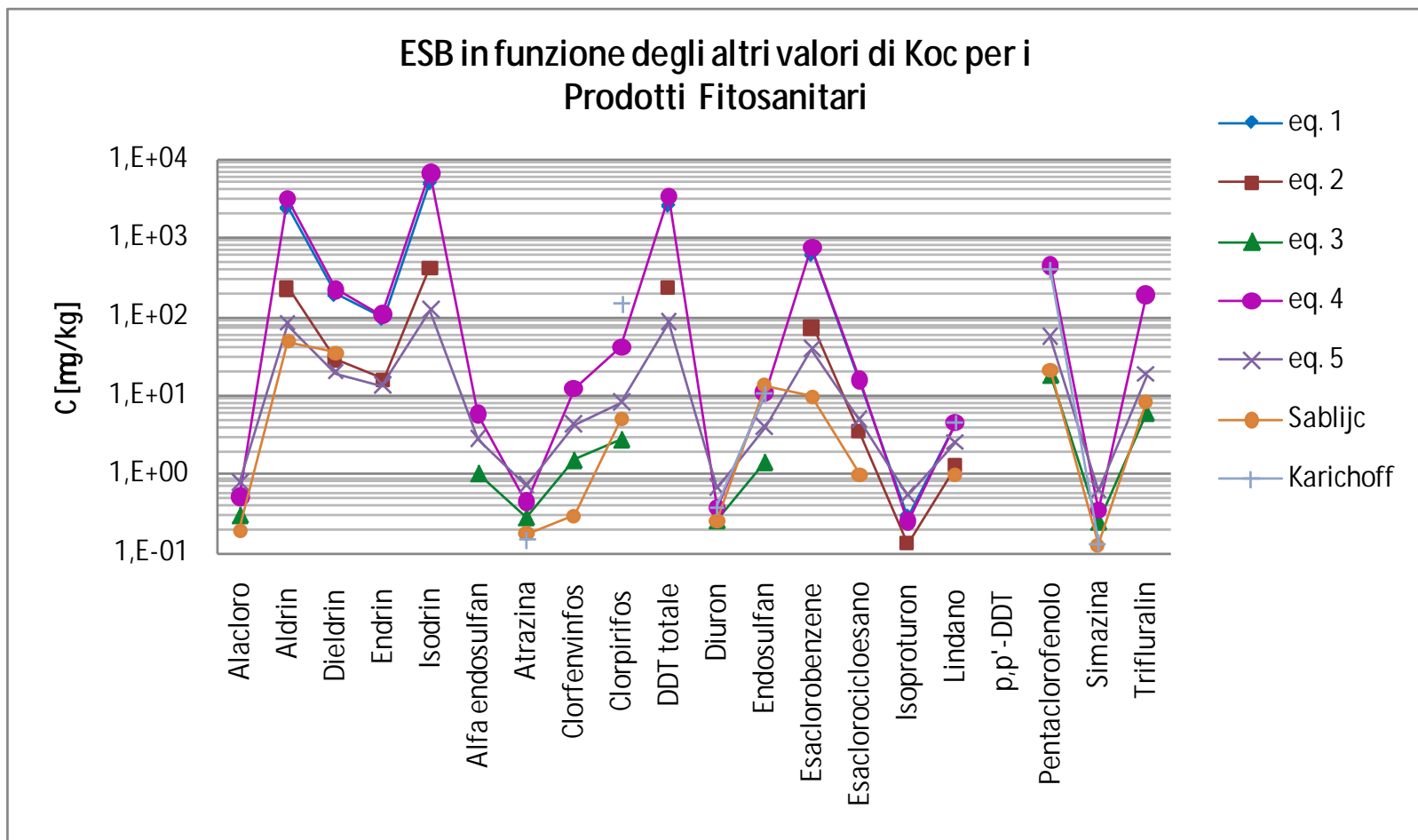
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Calcolo delle concentrazione limite nei sedimenti: effetto del Koc (limiti sulle acque da 152/06) (1/4)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

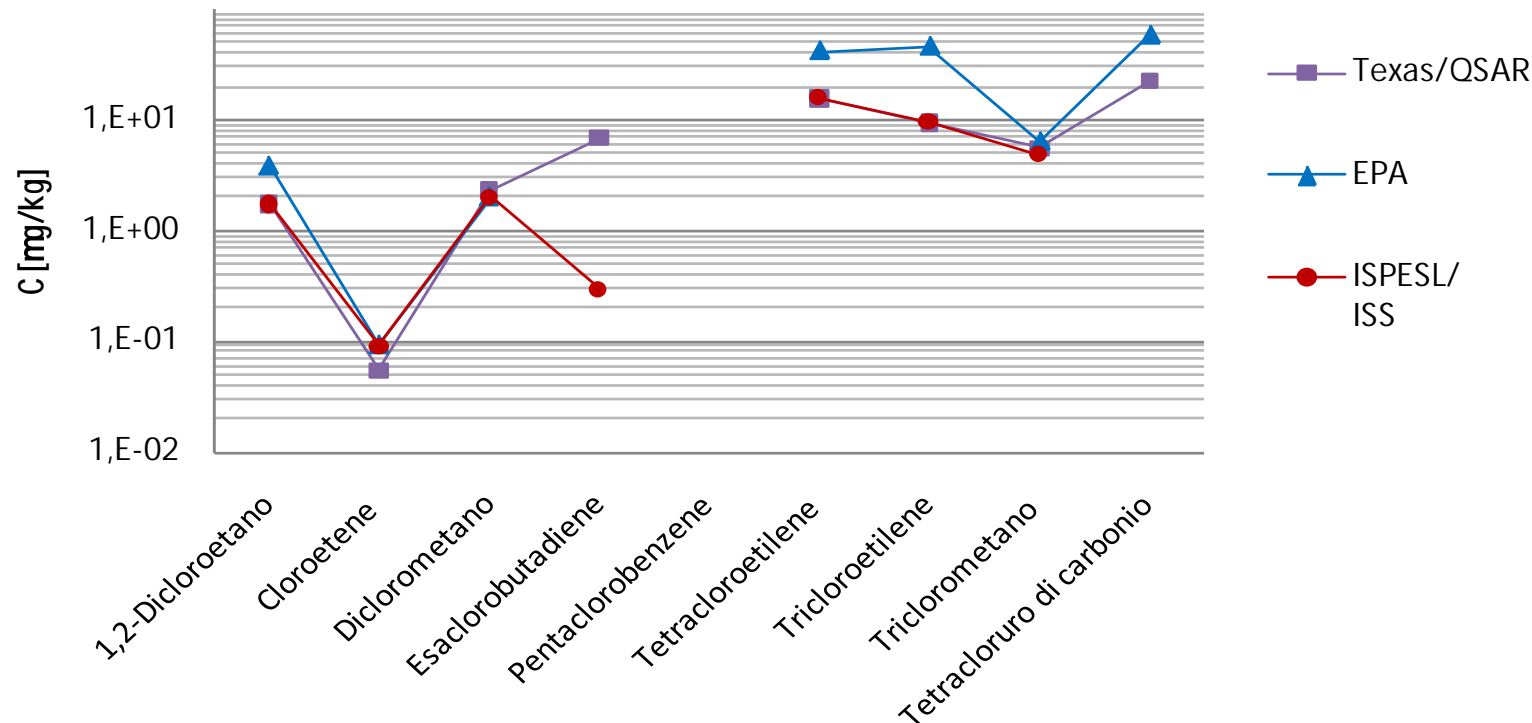
Calcolo delle concentrazione limite nei sedimenti: effetto del Koc
(limiti sulle acque da 152/06) (2/4)



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

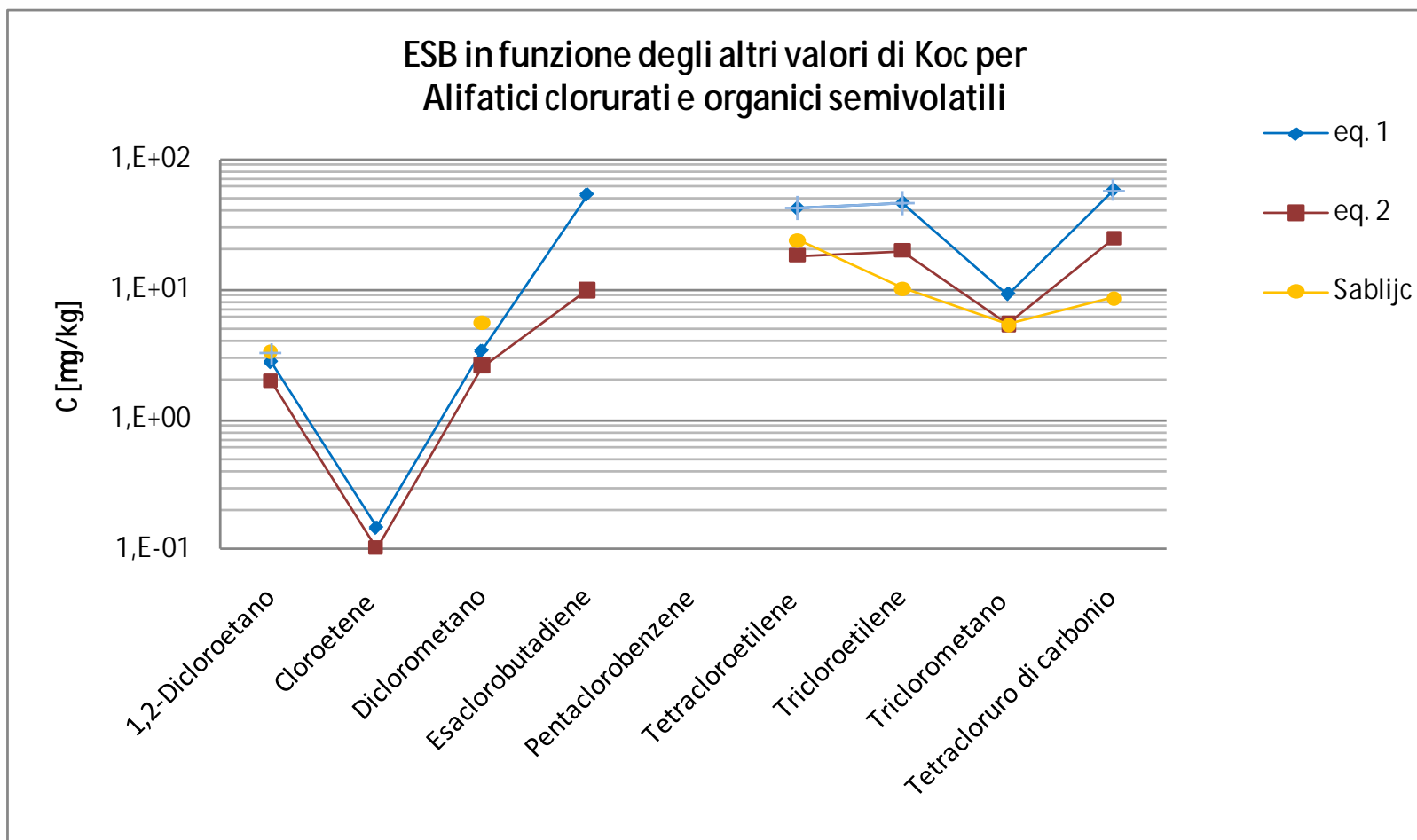
Calcolo delle concentrazione limite nei sedimenti: effetto del Koc
(limiti sulle acque da 152/06) (3/4)

ESB in funzione dei valori di Koc di ISPESL, EPA e Texas per
Alifatici clorurati e organici semivolatili



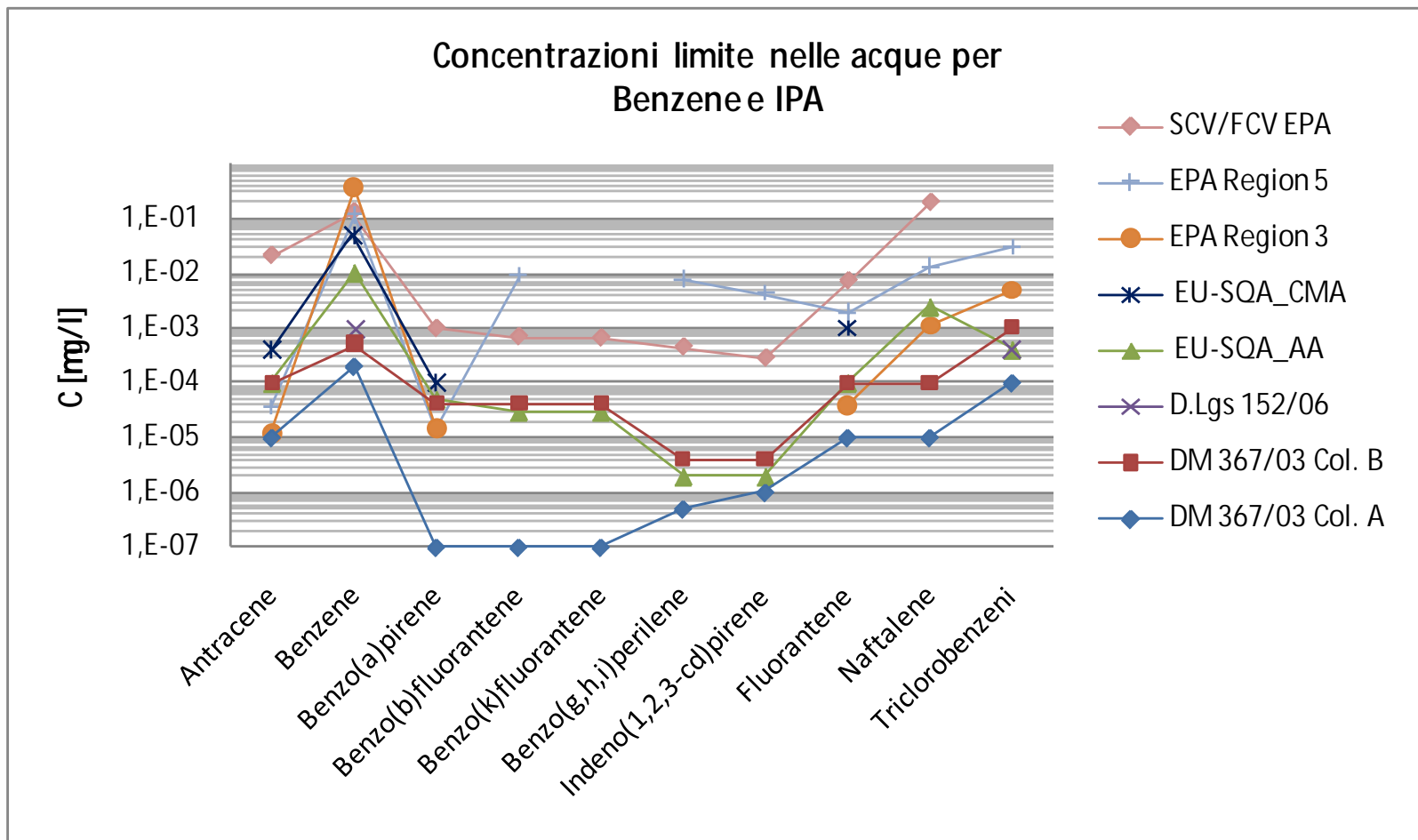
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Calcolo delle concentrazione limite nei sedimenti: effetto del Koc
(limiti sulle acque da 152/06) (4/4)



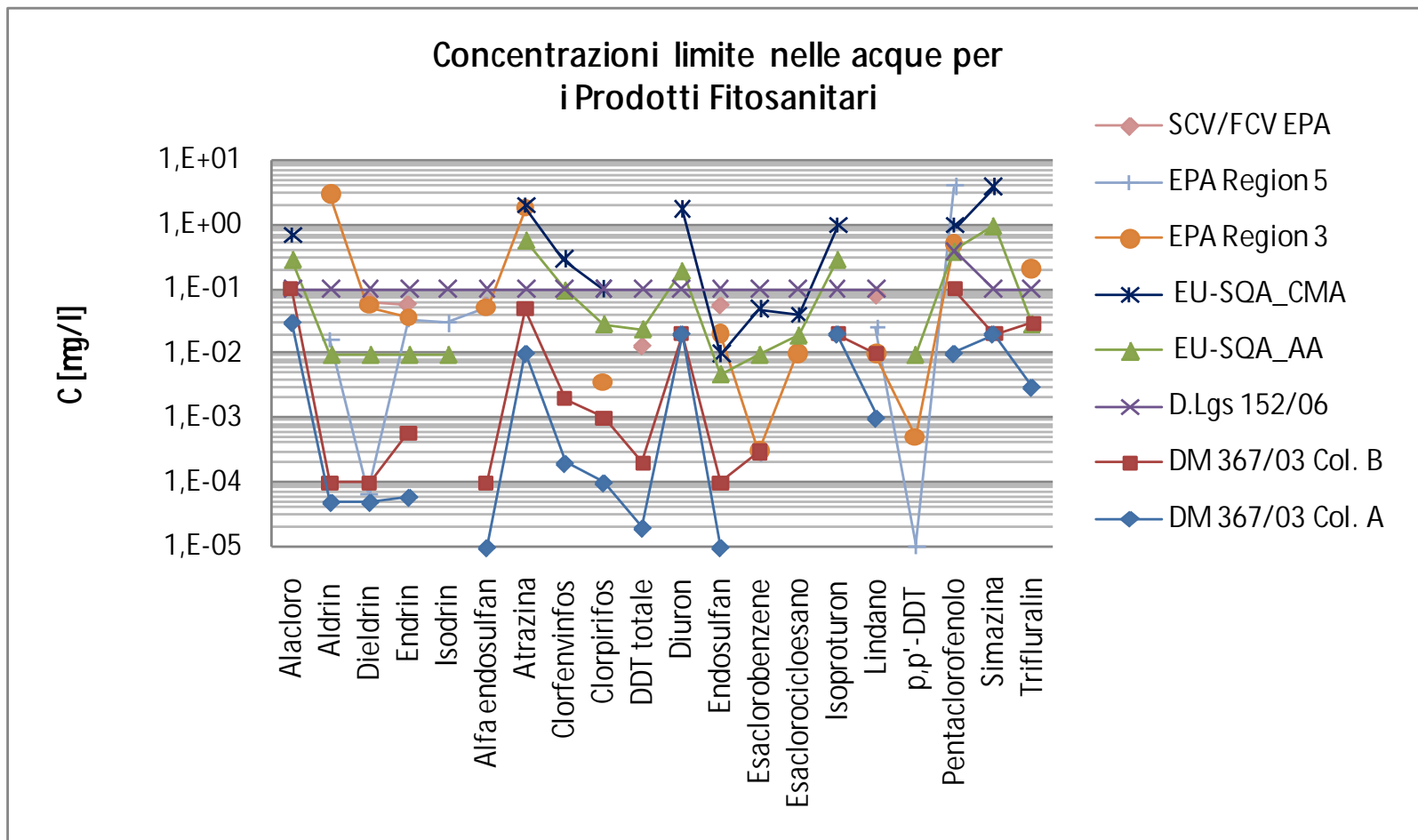
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite sulle acque prese in esame (1/3)



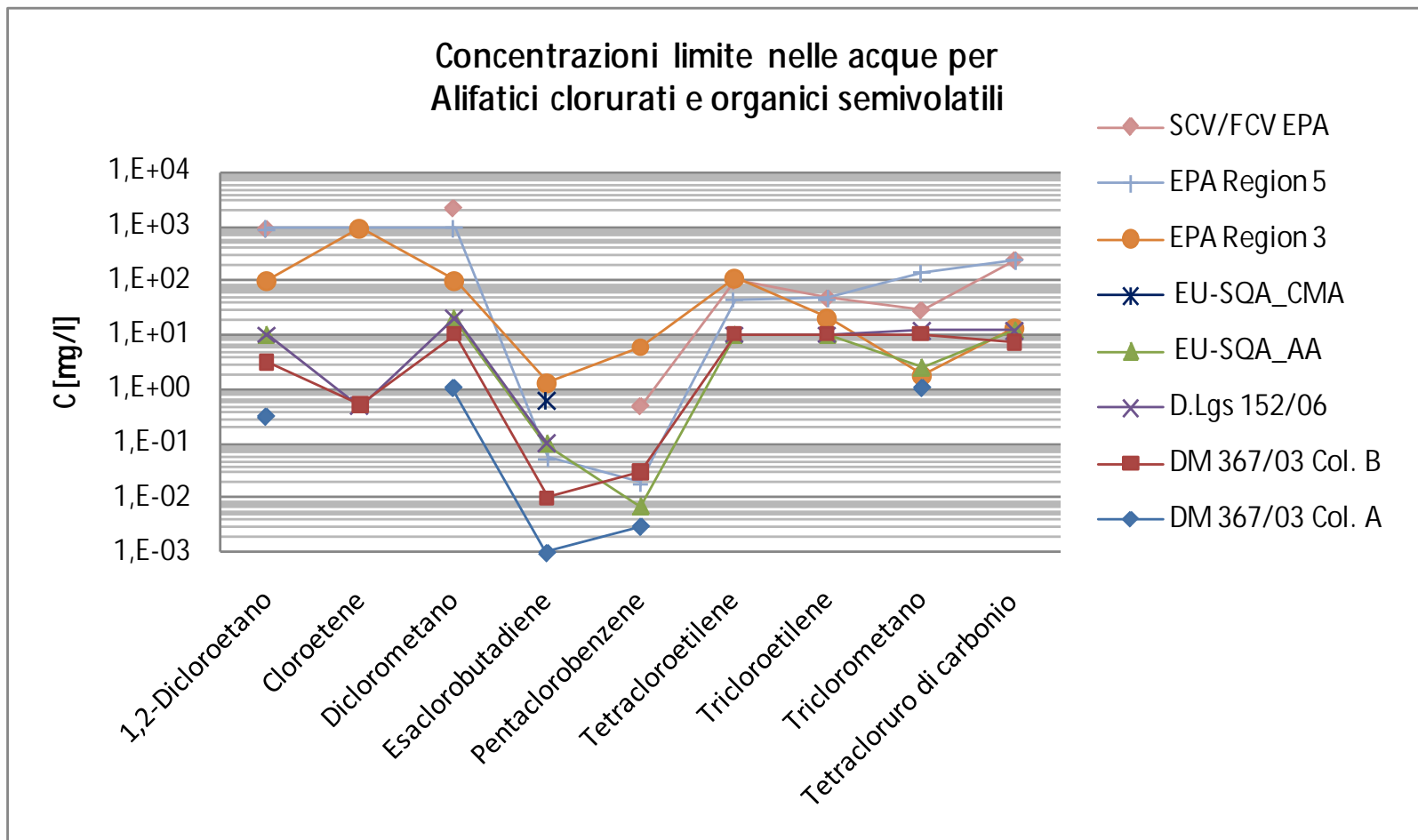
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite sulle acque prese in esame (2/3)



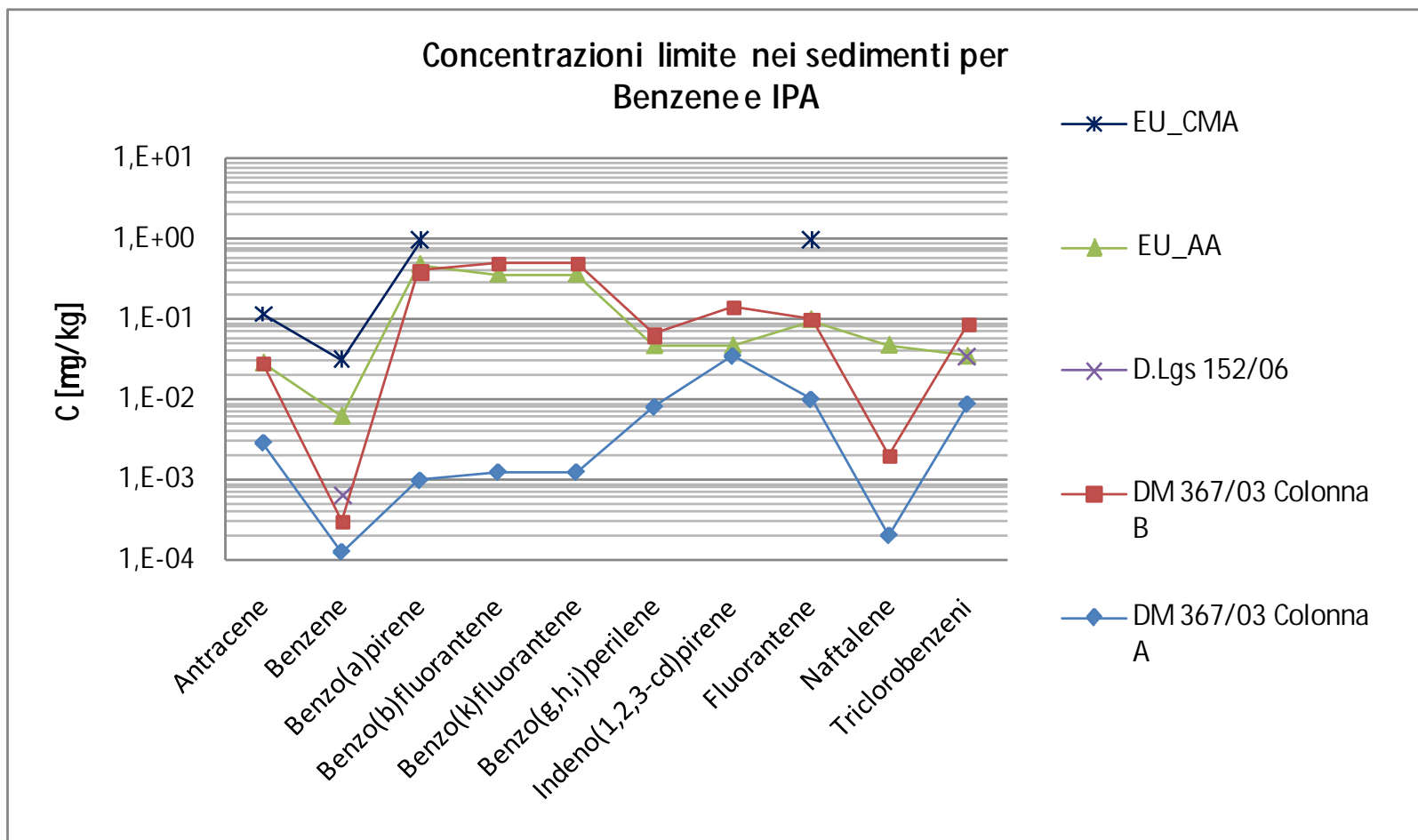
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite sulle acque prese in esame (3/3)



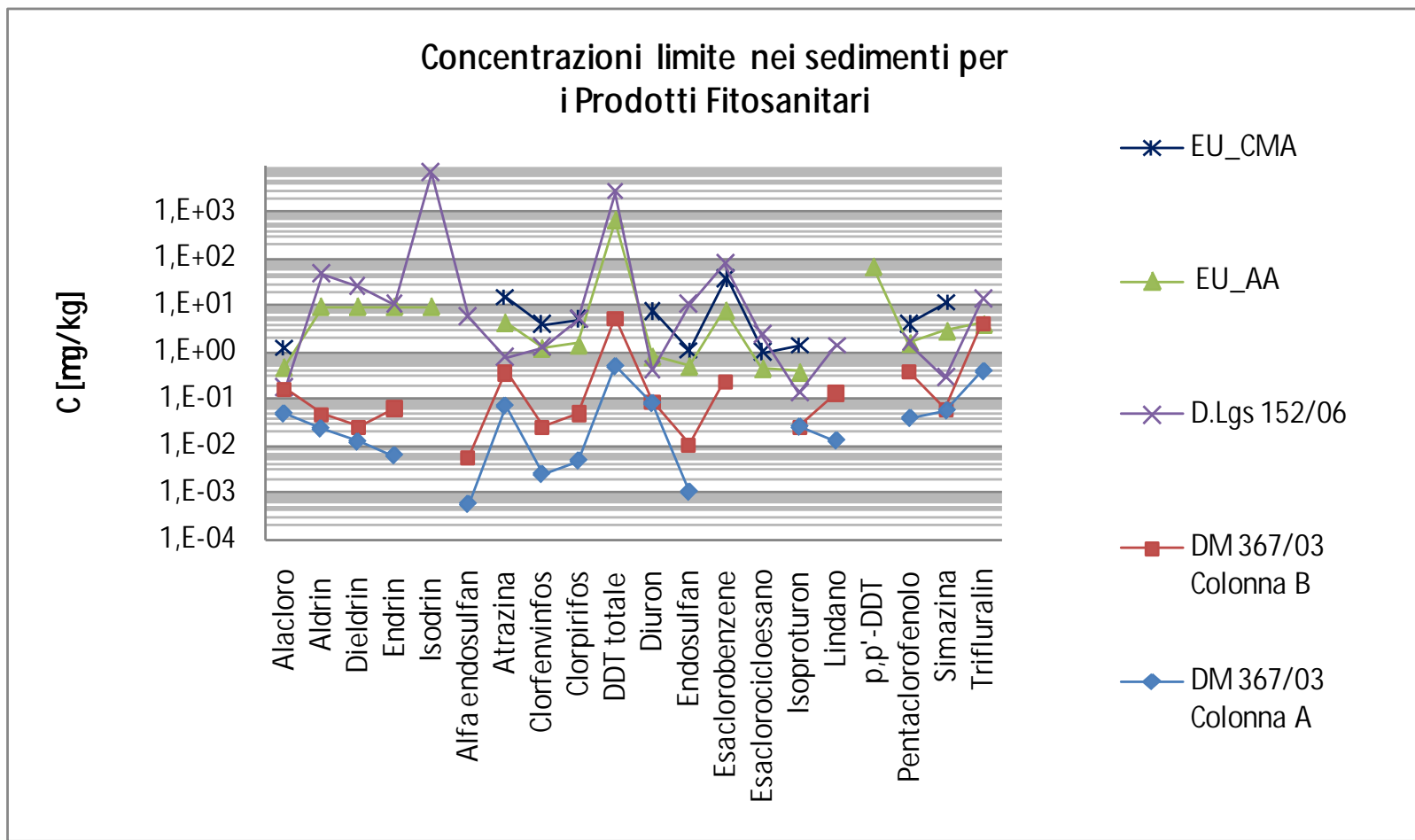
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite nei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque italiani ed europei (1/3)



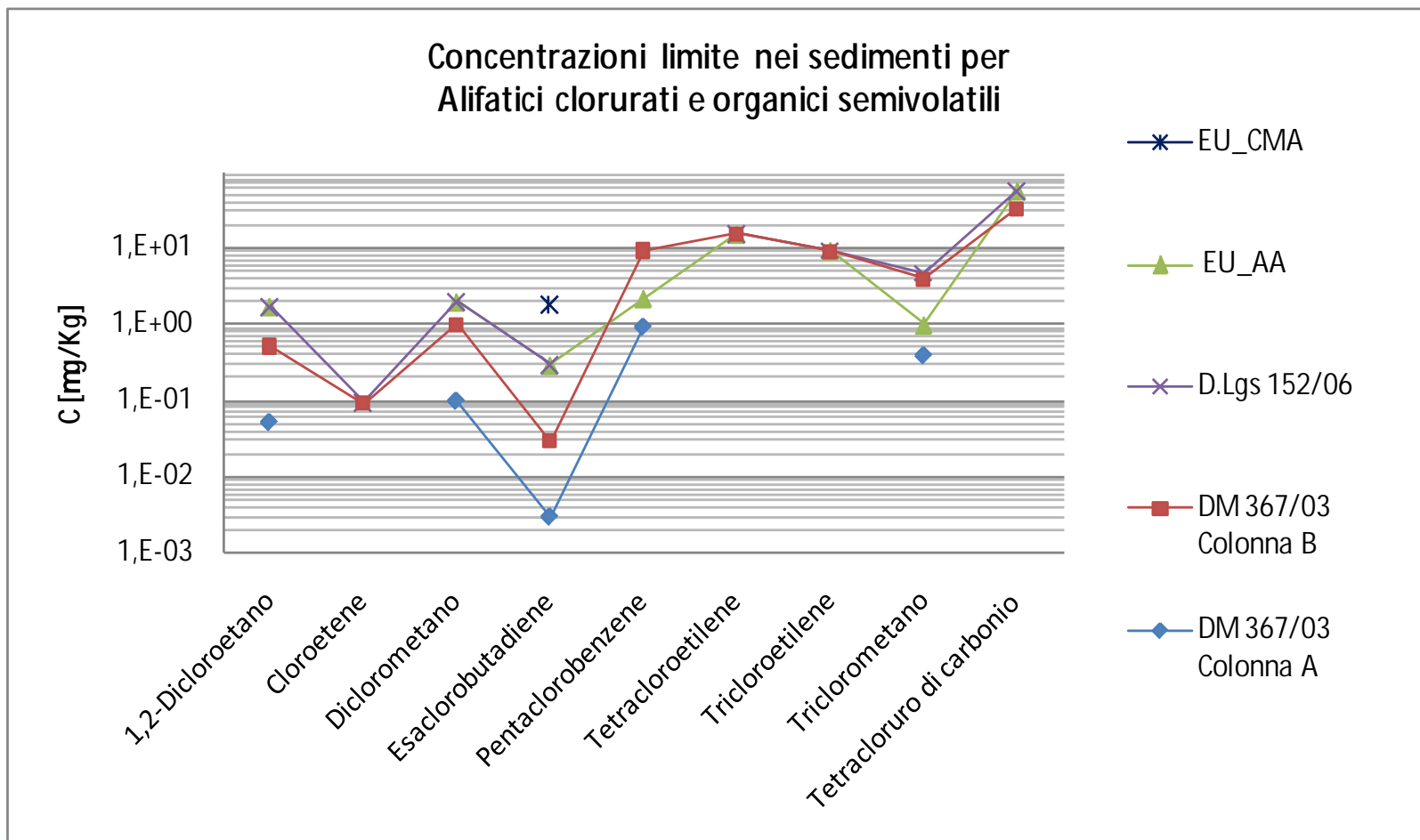
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite nei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque italiani ed europei (2/3)



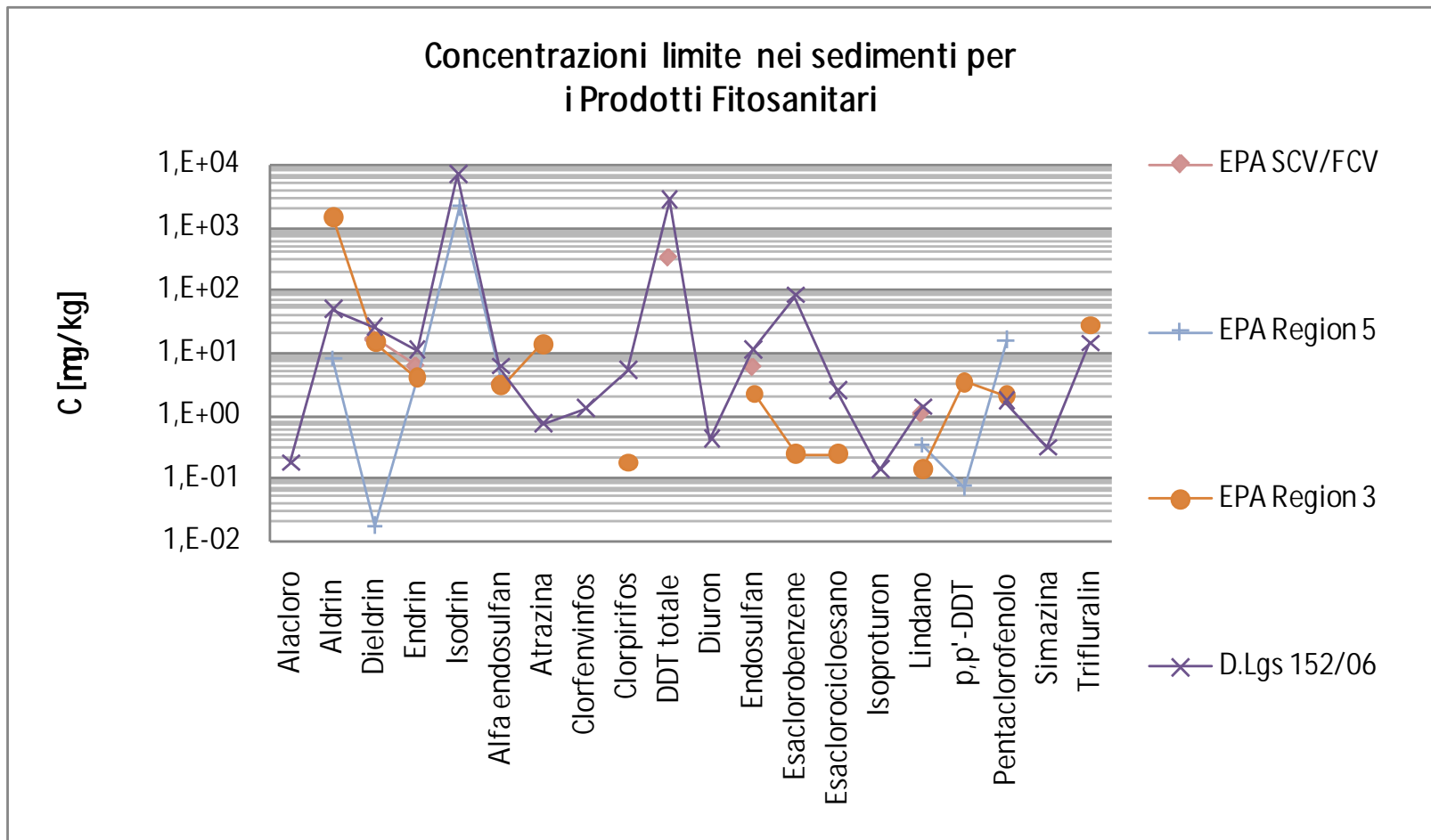
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite nei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque italiani ed europei (3/3)



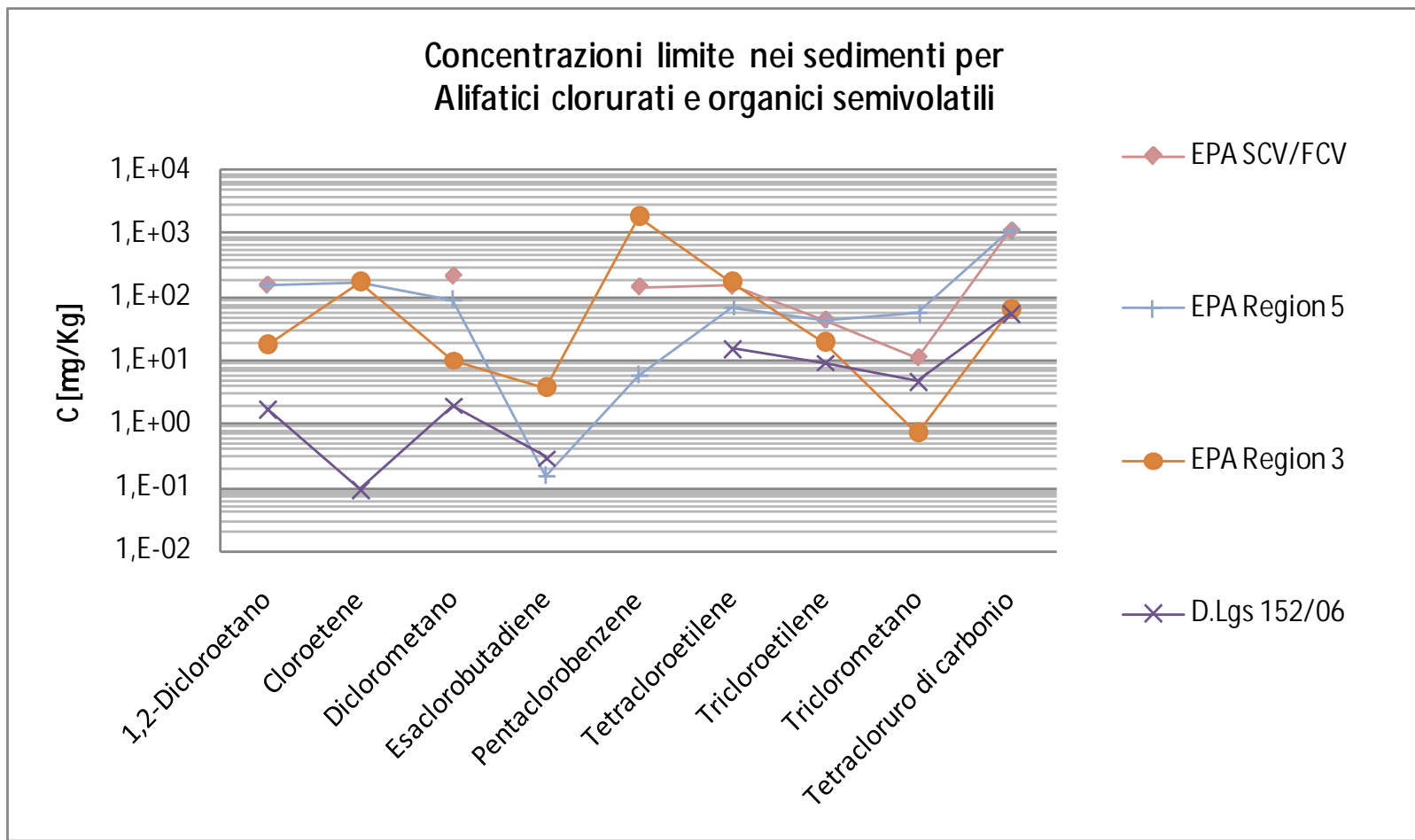
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite nei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque italiani ed americani (2/3)



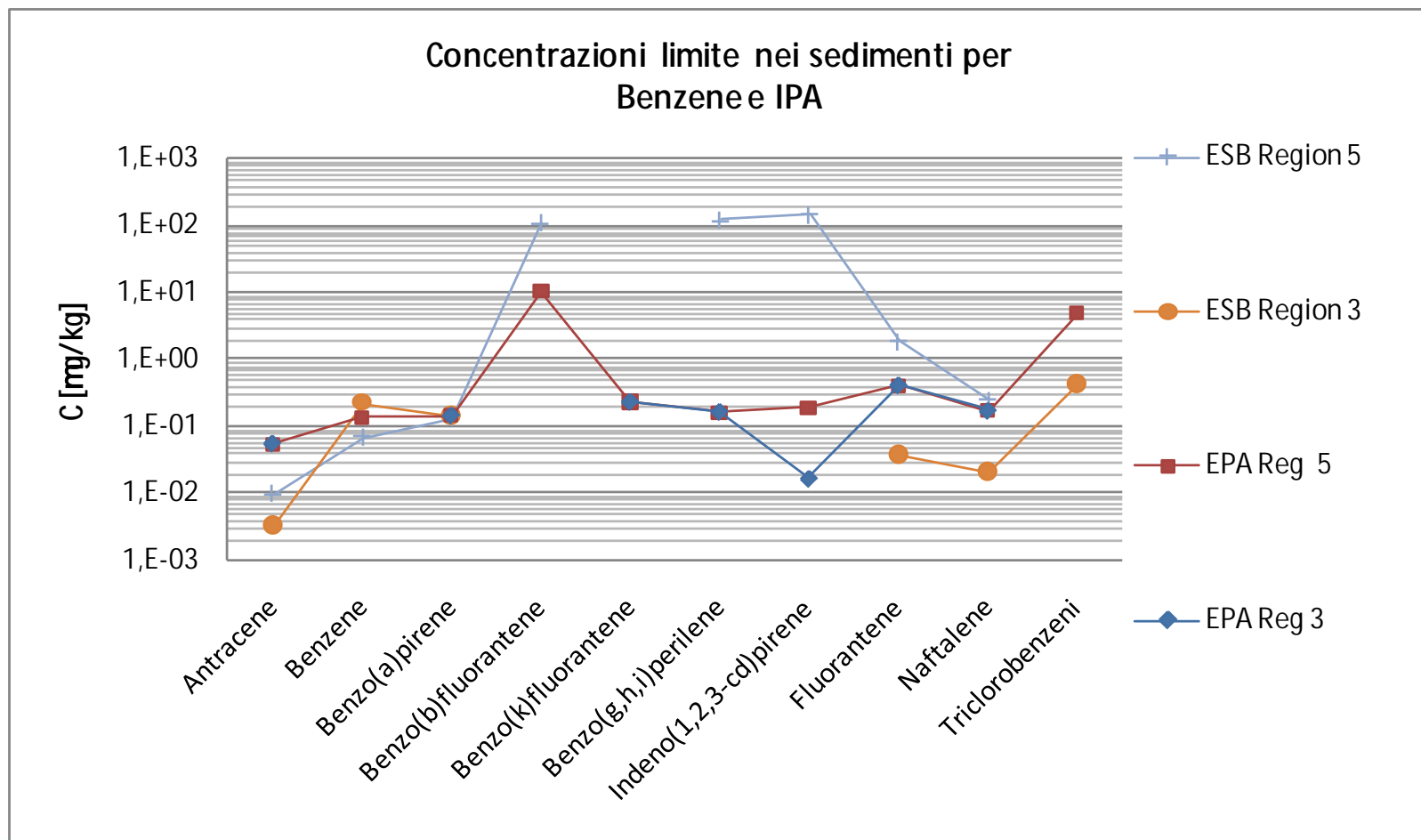
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite nei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque italiani ed americani (3/3)



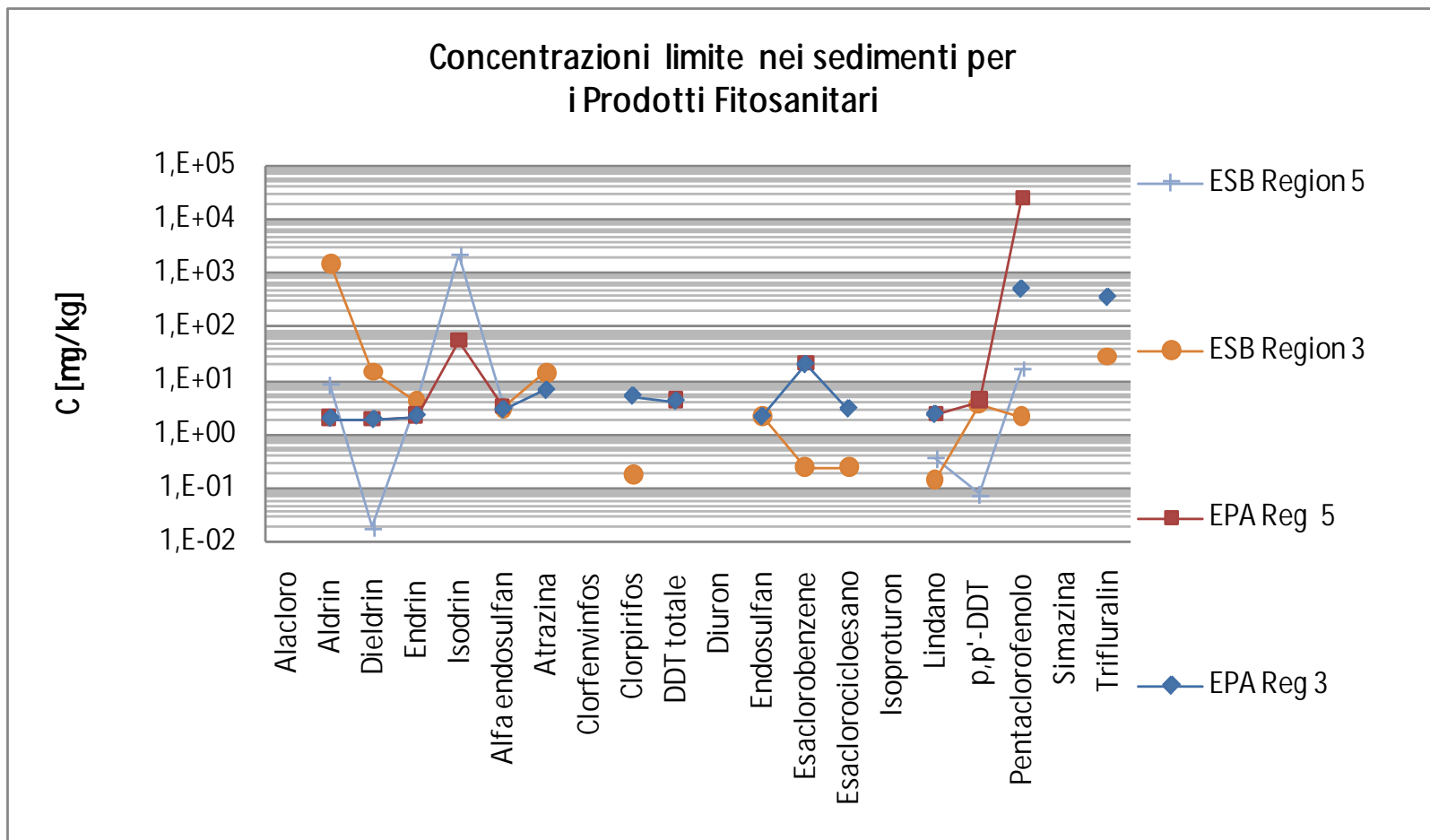
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite dei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque e quelle fissate dall'EPA per la Regione 3 e la Regione 5 (1/3)



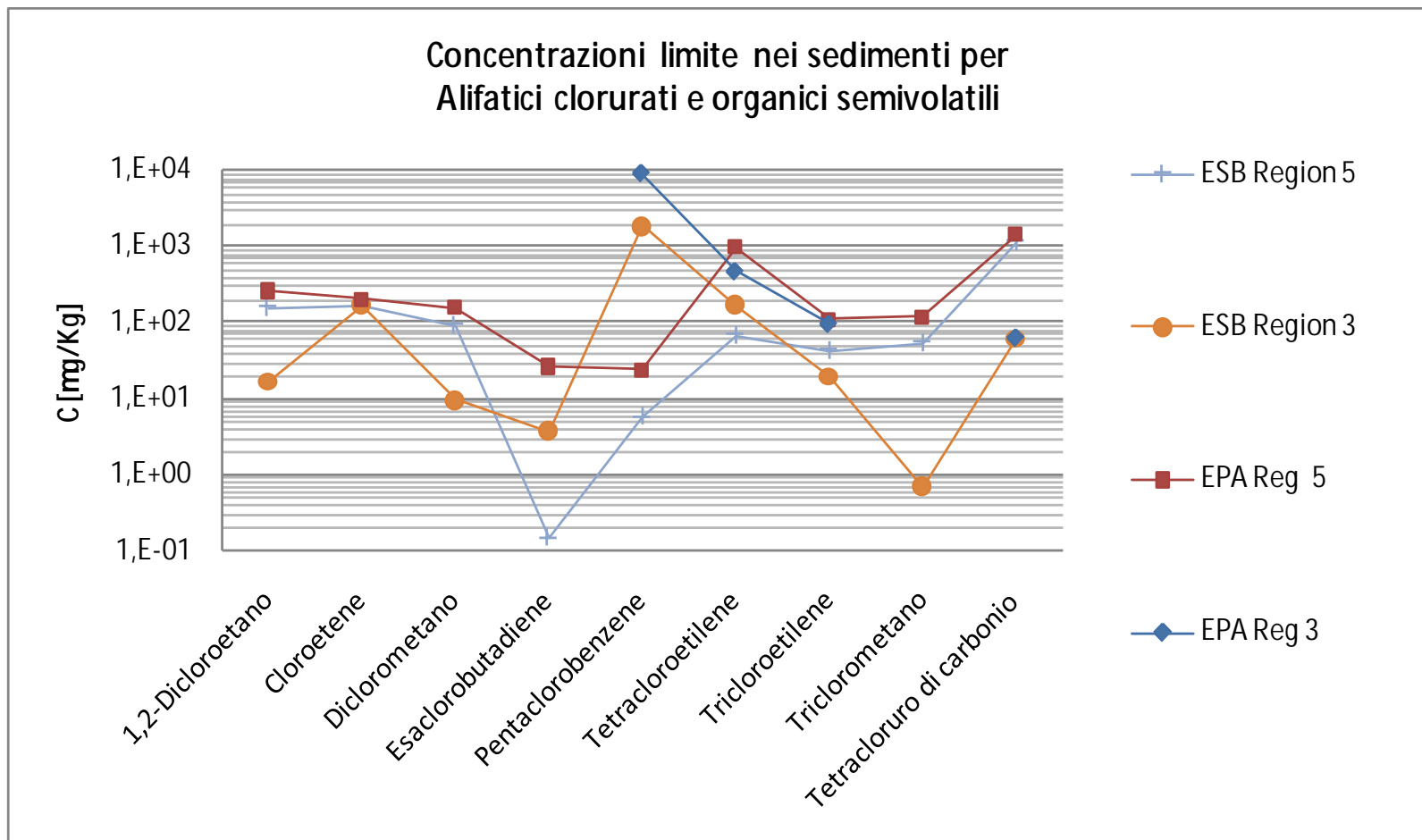
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite dei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque e quelle fissate dall'EPA per la Regione 3 e la Regione 5 (2/3)



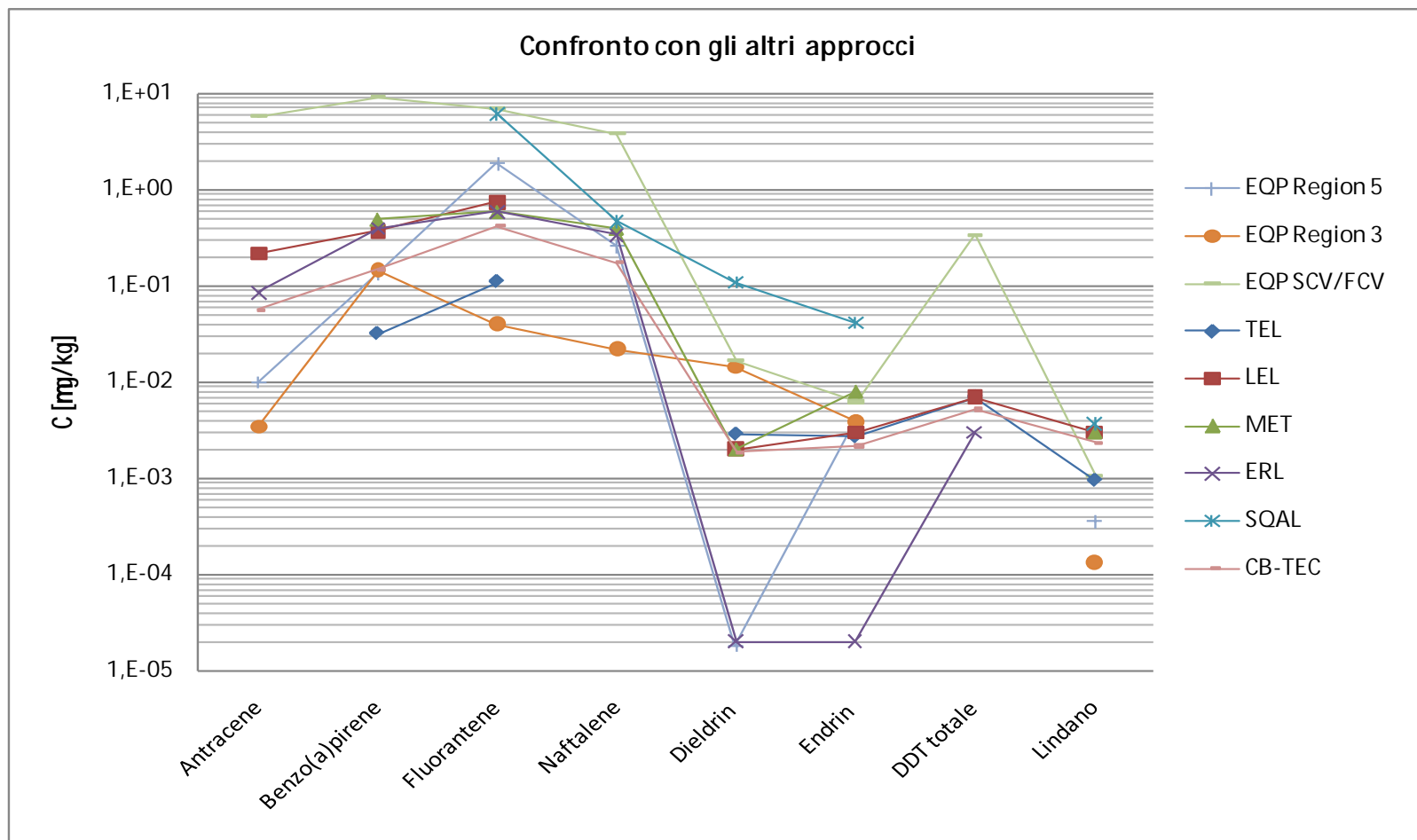
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto tra le concentrazioni limite dei sedimenti ricavate in base ai limiti sulle acque e quelle fissate dall'EPA per la Regione 3 e la Regione 5 (3/3)



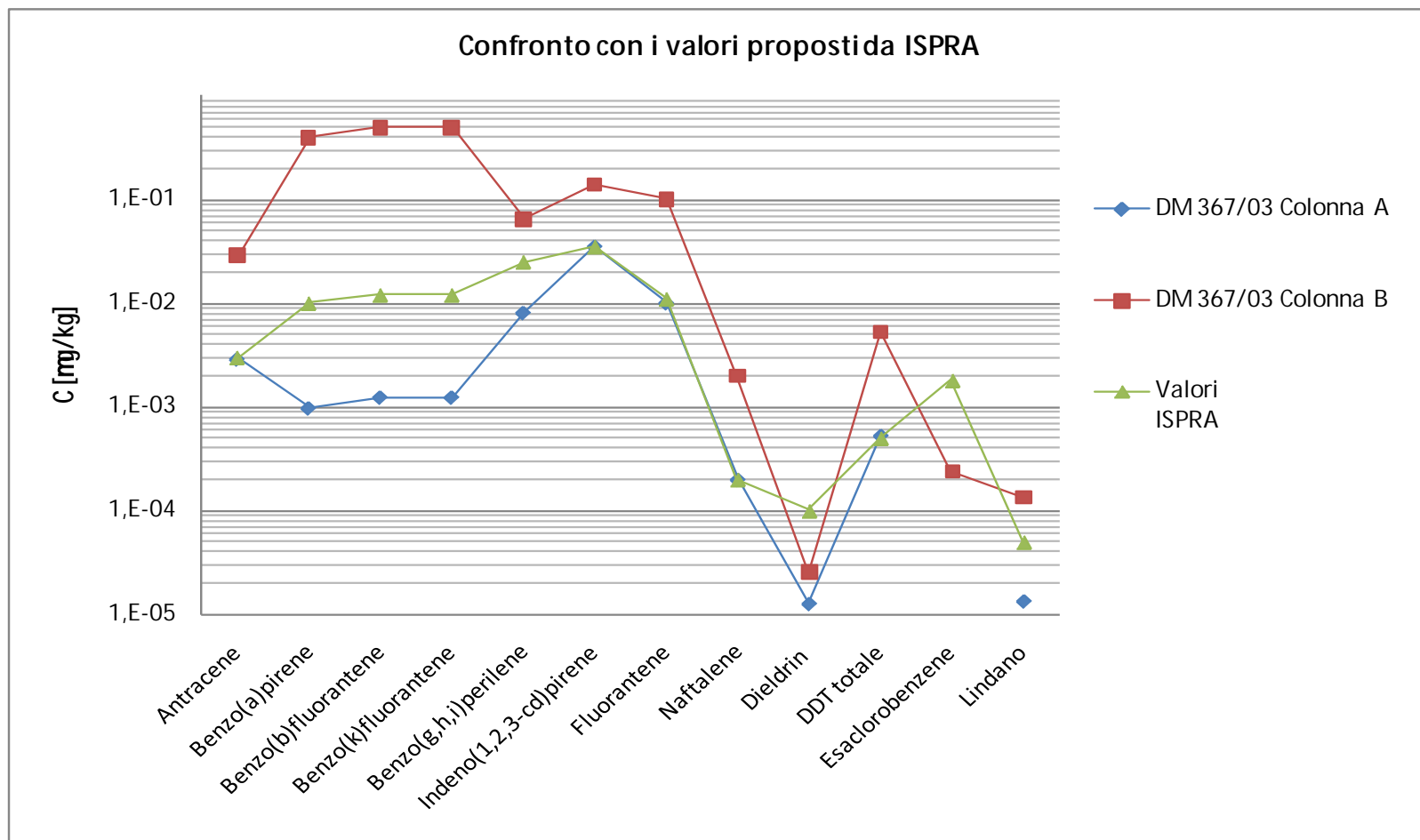
Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto dei valori ricavati per l'America con l'EqP e quelli determinati con altri approcci



Applicazione dell'equilibrio di ripartizione

Confronto con i valori ISPRA (Saline-Alento)



Standard di qualità per i metalli

Metodi sito-generici

- analisi dell'acqua interstiziale e confronto con gli standard di qualità delle acque superficiali (a meno di fissarne specifici per le interstiziali);
- metodi empirici (tipo AET, SLC, ER), che però richiedono una banca dati su scala europea, nazionale o addirittura di bacino;

Metodi sito-specifici

- AVS-SEM, che richiede analisi di solfuri volatili e metalli.

Conclusioni

- Gli Standard di qualità rappresentano solo uno degli elementi richiesti per la valutazione del rischio derivante da una contaminazione dei sedimenti e vanno accoppiati (in serie o in parallelo) con altri criteri di qualità.
- Per i composti organici, il metodo EqP fornisce risultati che dipendono fortemente dai parametri di input del modello ed in particolare dalla scelta del valore limite per le acque superficiali. Va inoltre chiarito come descrivere la “ripartizione” tra acqua interstiziale e colonna d’acqua.
- Per i metalli, non esistono metodi sito-generici validati, ma solo metodi sito-specifici, e non è quindi possibile definire standard di qualità.
- Il valore dello standard dipenderà anche dal ruolo ad esso assegnato dalla normativa (obiettivo di qualità a medio-lungo termine o valore di screening nell’ambito di piani di gestione dei sedimenti) e da valutazioni di sostenibilità ambientale ed economica.