

# CONFRONTO TRA I CRITERI DI QUALITA' DEI SEDIMENTI

**Renato Baciocchi, Giulia Costa, Daniela Zingaretti**

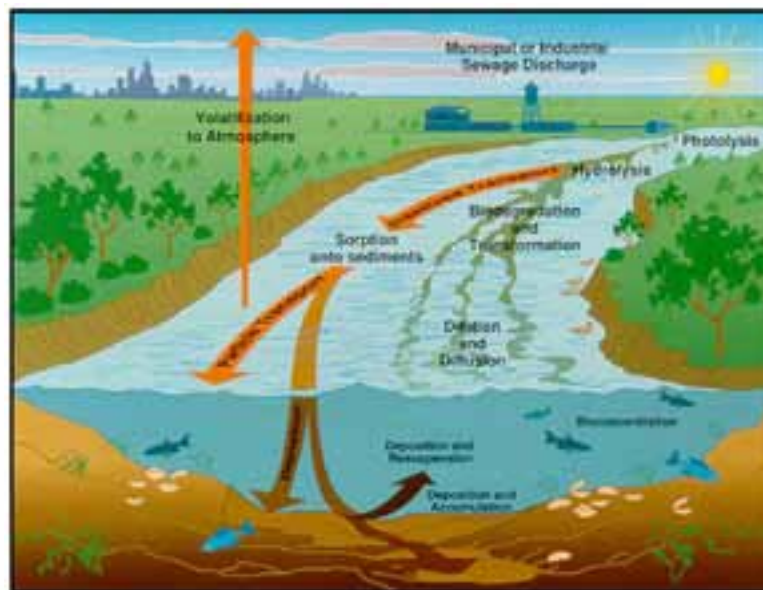
Dipartimento di Ingegneria Civile  
Università di Roma "Tor Vergata"

## Indice

- ✓ Qualità dei sedimenti: SQG e quadro normativo
- ✓ Principali approcci per definire valori di SQG
- ✓ Applicazione dell'equilibrio di ripartizione
- ✓ Confronto tra SQG ricavati con diversi approcci
- ✓ Conclusioni

## Qualità dei sedimenti

- La definizione dello stato qualitativo dei sedimenti presenta grande importanza sia per la classificazione ambientale dei corpi idrici che per la scelta delle procedure gestionali da adottare durante le attività di dragaggio.
- La definizione dello stato di inquinamento può venire da molteplici linee di evidenza (LOE) e dal peso relativo attribuito a ciascuna linea (WOE).



## 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: SQG

Concentrazioni soglia di contaminazione di valenza sito-generica che permettono di correlare le concentrazioni di determinati contaminanti nei sedimenti con lo stato qualitativo complessivo del corpo idrico in cui sono depositati

- SQG (Sediment Quality Guidelines)
- EQS (Environmental Quality Standard)

### **Applicazione:**

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

Approccio tabellare (UE): supporto per la valutazione dello stato di qualità dei corpi idrici, relativo ai sedimenti “freschi” e al particolato sospeso, e non ai sedimenti “storici”.

## Qualità dei sedimenti: quadro normativo

🇺🇸 **GIURISDIZIONI INTERNAZIONALI:** Stati Uniti (Regioni EPA), Canada, Australia e Nuova Zelanda e diversi Paesi Europei hanno definito standard di qualità per sedimenti di acque interne e marino-costiere. I criteri utilizzati dai diversi stati e regioni EPA sono diversi ed hanno portato a diversi valori di SQG.

🇪🇺 **COMUNITA' EUROPEA:** Direttiva 2008/105/CE ha emanato SQA per acque di superficie ed ha evidenziato il ruolo chiave dei sedimenti e del biota per il monitoraggio dello stato ambientale di un corpo idrico, demandando ai singoli Stati membri il compito di stabilire gli standard di qualità relativi a queste matrici.

🇮🇹 **ITALIA:** Ha definito valori di SQA per le acque di superficie (D.M. 367/03, D.Lgs. 152/06, D.M. 56/09) e per i sedimenti di acque marino-costiere (D.M. 367/03 e D.M. 56/09) ma non per i sedimenti di acque interne.

## Principali metodi utilizzati per la definizione di SQG

### Approcci:

- **Teorici**      **Ü**si 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**      **Ü**si basano su dati di campo  
**Ü** forniscono correlazioni tra le concentrazioni chimiche di contaminanti nei sedimenti e gli effetti biologici provocati negli organismi bentonici
- **Combinati**      **Ü** impiegano più approcci metodologici sia teorici che empirici

## Approcci teorici

<i>Denominazione</i>	<i>Approccio</i>	<i>SQG</i>	<i>Descrizione</i>
<b>Sediment Background Approach</b>	Livelli di fondo naturale	<b>SBA</b>	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
<b>Spiked Sediment Toxicity Test</b>	Test di tossicità su sedimenti drogati	<b>SSTT</b>	Si stabiliscono relazioni dose-risposta effettuando test ecotossicologici su sedimenti contaminati con quantità note di specifiche sostanze chimiche o di loro miscele
<b>Porewater Effect Concentration</b>	Concentrazione nell'acqua interstiziale	<b>PEC</b>	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
<b>Equilibrium Partitioning</b>	Equilibrio di ripartizione	<b>EqP</b>	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 il contaminante in base ai criteri di qualità delle acque
<b>Acid Volatile Sulfides</b>	Contenuto di solfuri volatili	<b>AVS</b>	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
<b>Tissue Residue Approach</b>	Livello residuo nei tessuti	<b>TRA</b>	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



## Approcci empirici

<b>Denominazione</b>	<b>Approccio</b>	<b>SQG</b>	<b>Descrizione</b>
<b>Screening Level Concentration (SLC)</b>	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.
<b>Apparent Effects Threshold</b>	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.
<b>Logistics Regression Method</b>	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 .

## Approcci combinati

<b>Denominazione</b>	<b>Approccio</b>	<b>SQG</b>	<b>Descrizione</b>
<b>Effect Range Approach</b>	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.
<b>Effects Level Approach</b>	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.
<b>Consensus Method</b>	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.

## Approccio Consensus Based (MacDonald et al., 2000)

- § Questo approccio è stato impiegato da diversi Stati del Nord America per derivare valori numerici di SQG per una varietà di sostanze (ad es: metalli, IPA, PCB e pesticidi) e sedimenti.
- § Questa metodologia permette di derivare due classi di SQG:
  - ü **Threshold Effect Concentration** concentrazione di uno specifico contaminante al di sotto della quale sono raramente attesi effetti negativi sugli organismi bentonici, ricavata dalla media geometrica dei relativi valori di *TEL* (SLC), *LEL* (EL), *ERL* (ER), *MET* (SLC) e *SQAL* (*EqP*).
  - ü **Probable Effect Concentration** concentrazione di uno specifico contaminante al di sopra della quale sono frequentemente o sempre attesi effetti biologici nocivi, ricavata dalla media geometrica dei valori di *SEL* (SLC), *PEL* (EL), *ERM* (ER), *TET* (SLC).

MACDONALD D.D., INGERSOLL C.G. E BERGER T.A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v.39, p.20-31,2000.

## Approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

- § 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 nell'ipotesi che lo scambio tra i due comparti avvenga in condizioni di equilibrio.
- § Permette di ricavare per ogni sostanza di cui sia noto il meccanismo di ripartizione (interazione con la frazione organica del sedimento) criteri di qualità dei sedimenti in base ai criteri di qualità stabiliti per le acque.

$$SQG [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}}] = WQG \cdot K_p$$

$$K_p = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

- Ø **WQG**: *water quality guidelines*, linee guida per la qualità delle acque [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ];
- Ø **K<sub>p</sub>**: coefficiente di ripartizione sedimento-acqua [ $\text{l}/\text{kg}_{\text{sed}}$ ];
- Ø **f<sub>oc</sub>**: frazione di carbonio organico [ $\text{Kg}_{\text{c.o.}}/\text{Kg}_{\text{sed}}$ ];
- Ø **K<sub>oc</sub>**: coefficiente di ripartizione del carbonio organico della sostanza esaminata [ $\text{l}/\text{kg}_{\text{CO}}$ ] può essere ricavato a partire dal **K<sub>ow</sub>** (coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua).

## Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

- ∅ **Selezione dei contaminanti:** benzene, IPA, alifatici clorurati, prodotti fitosanitari, composti organici semivolatili
- ∅ **FASE 1:** Analisi e raccolta di diversi valori di Kow e Koc utilizzando seguenti fonti:
  - 1) Valori numerici
    - Database ISS/ISPESL
    - Dati EPA sull'applicazione dell'EqP
    - Database Texas (Texas Risk Reduction Program)
    - Sablijc (1995)
    - Karichoff (1981;1995)
    - Watts (1997)

### 2) Equazioni di regressione disponibili 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'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

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

### Priorità:

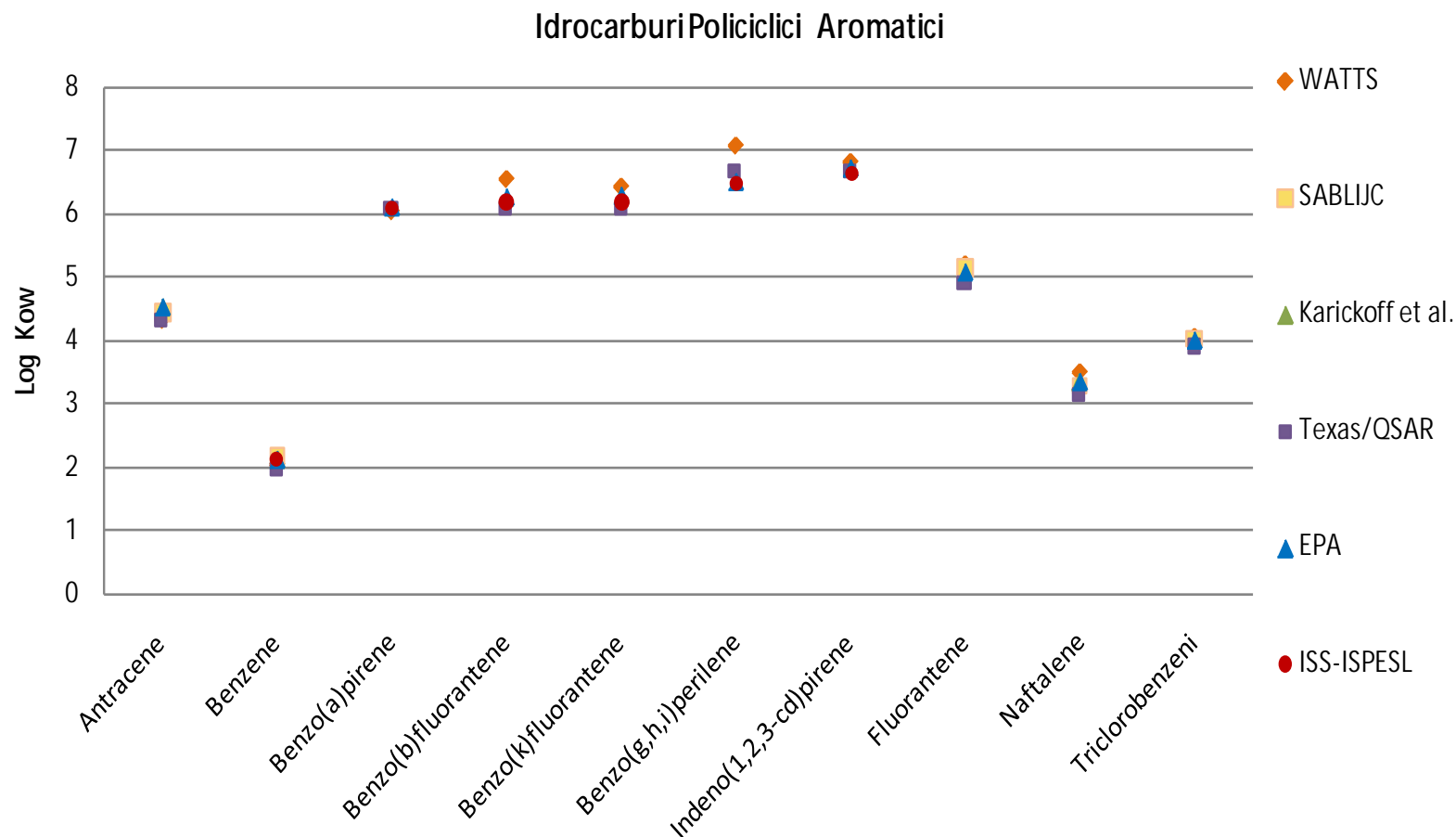
ISS-ISPEL > EPA > TEXAS > valore minore tra le altre fonti

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

Ø **FASE 4:** Calcolo dei valori di SQG utilizzando diversi valori limiti di concentrazione per le acque

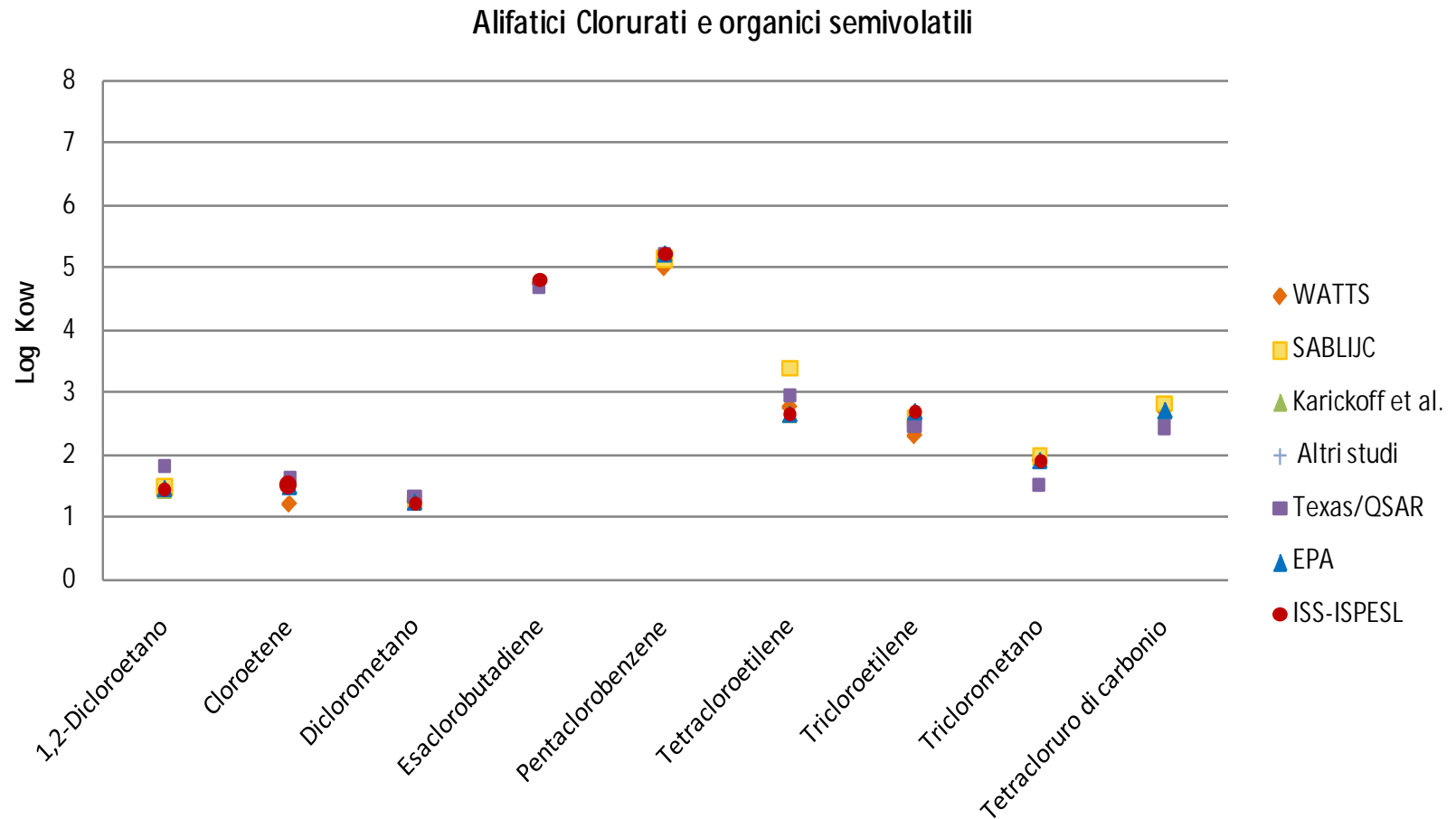
# Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

## FASE 2: Valori di Log Kow



# Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

## FASE 2: Valori di Log Kow

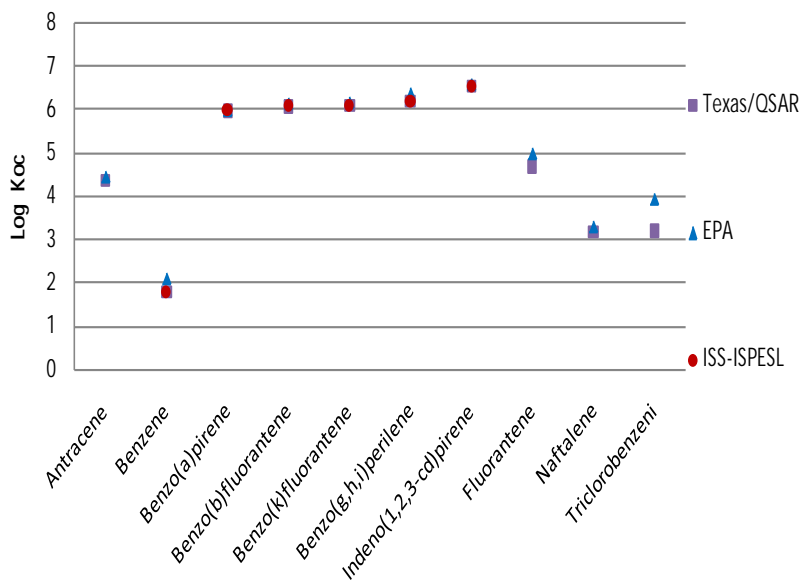




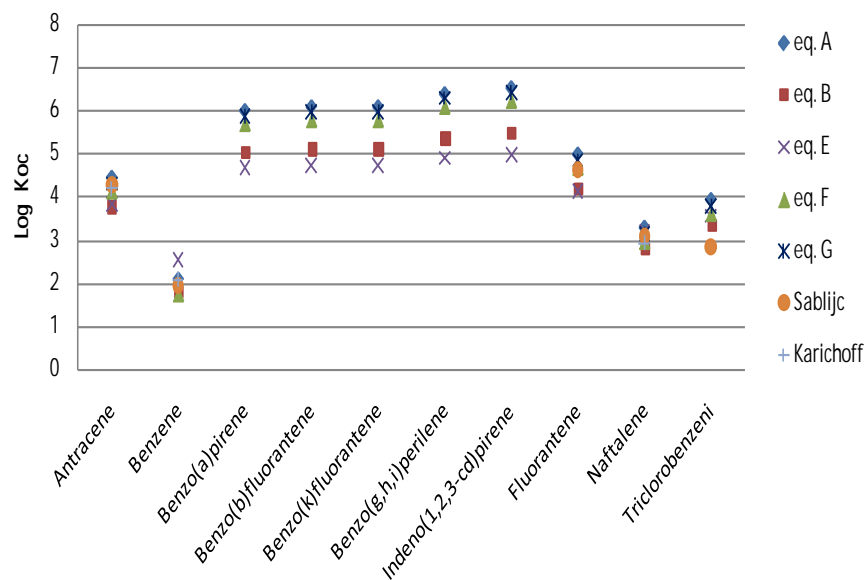
# Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

## FASE 2: Valori di Log Koc

Valori di Log Koc di ISS-ISPEL, EPA e Texas per Benzene-IPA

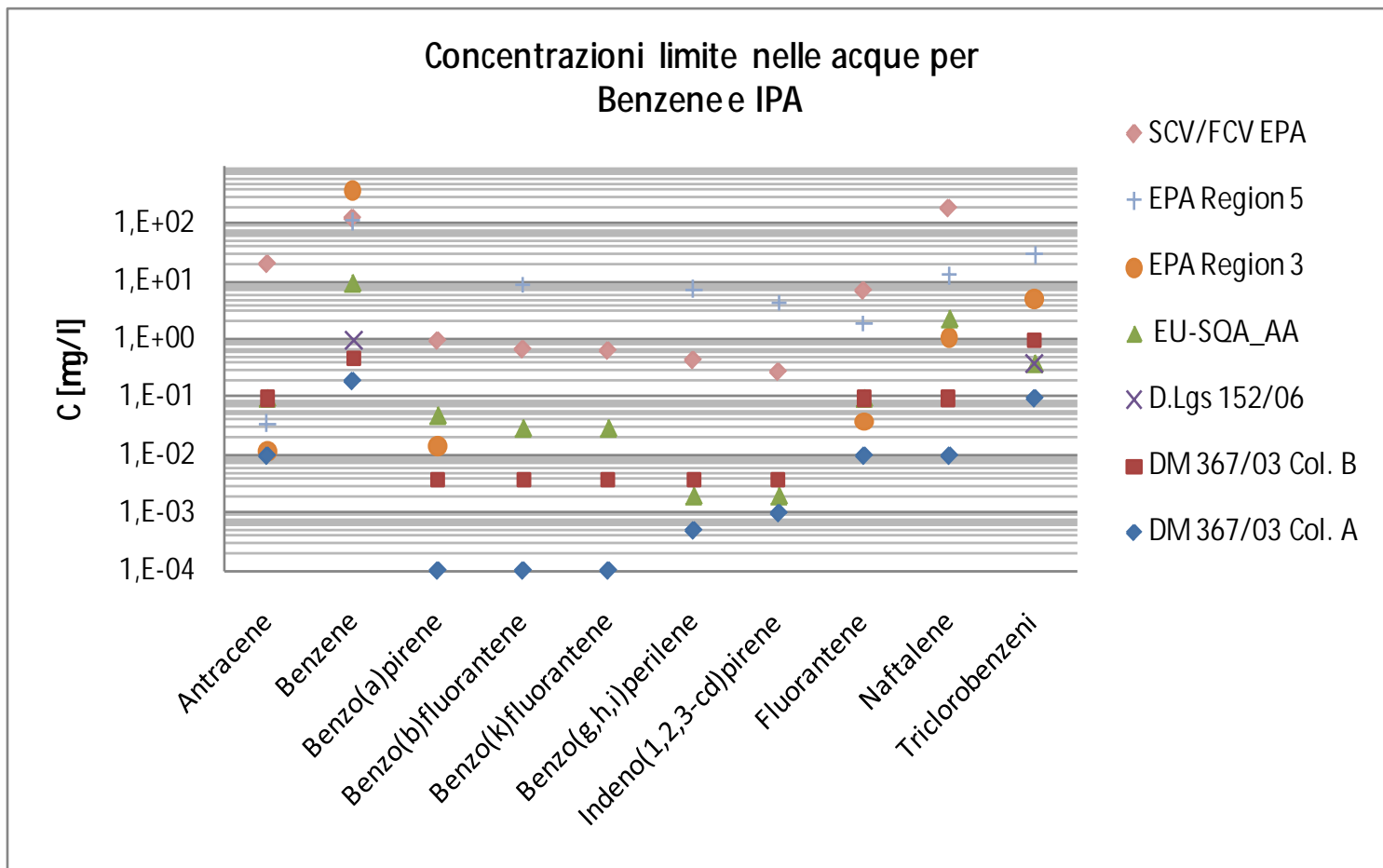


Altri valori di Log Koc per Benzene-IPA



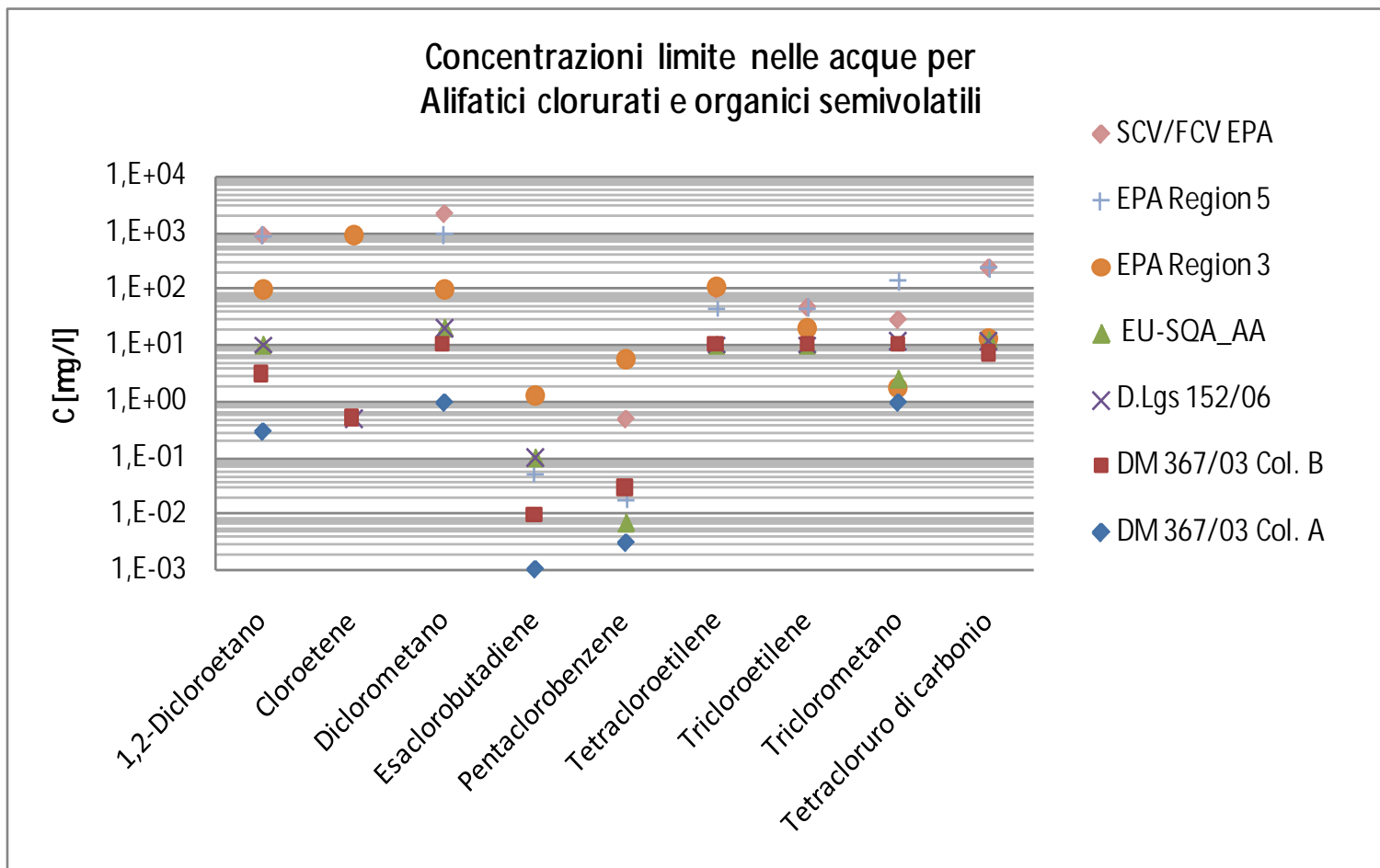
# Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

## FASE 3: Confronto tra gli SQA presi in esame per le acque



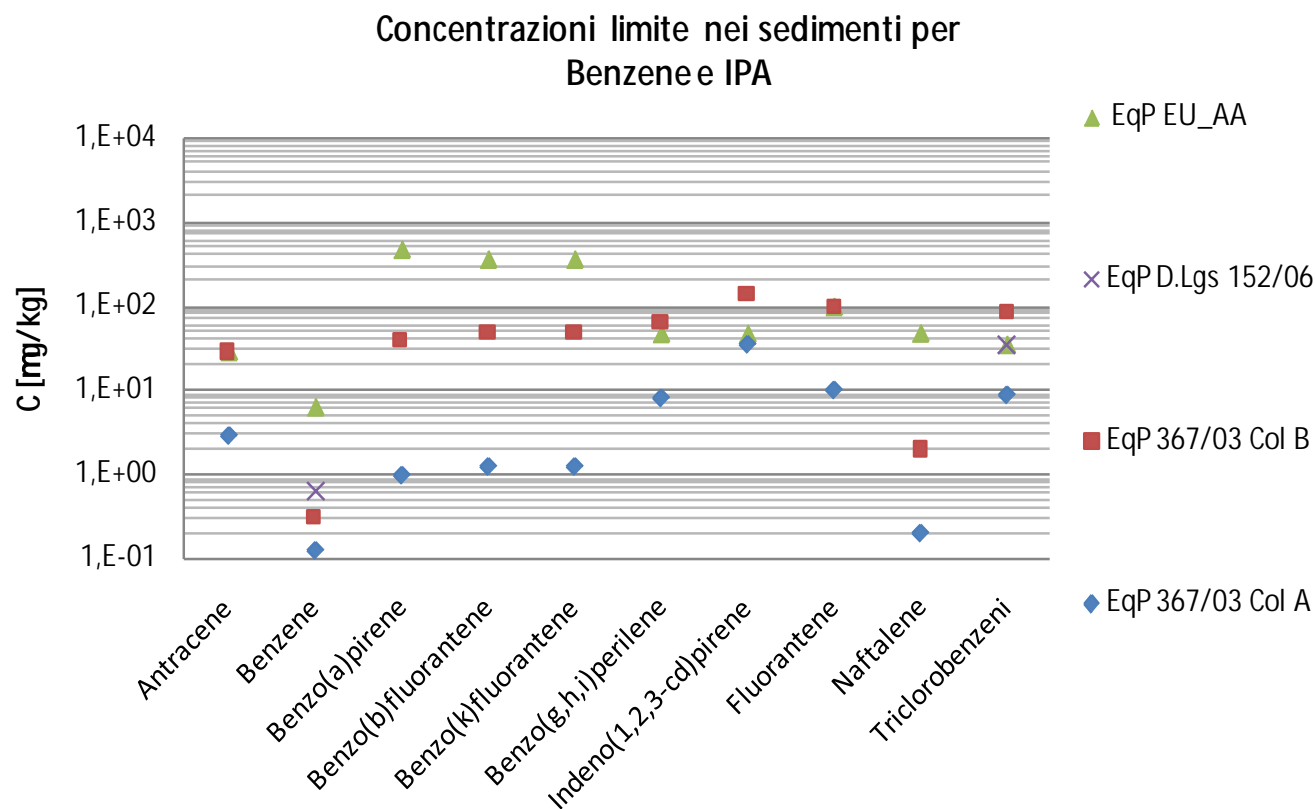
## Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

### FASE 3: Confronto tra gli SQA presi in esame per le acque



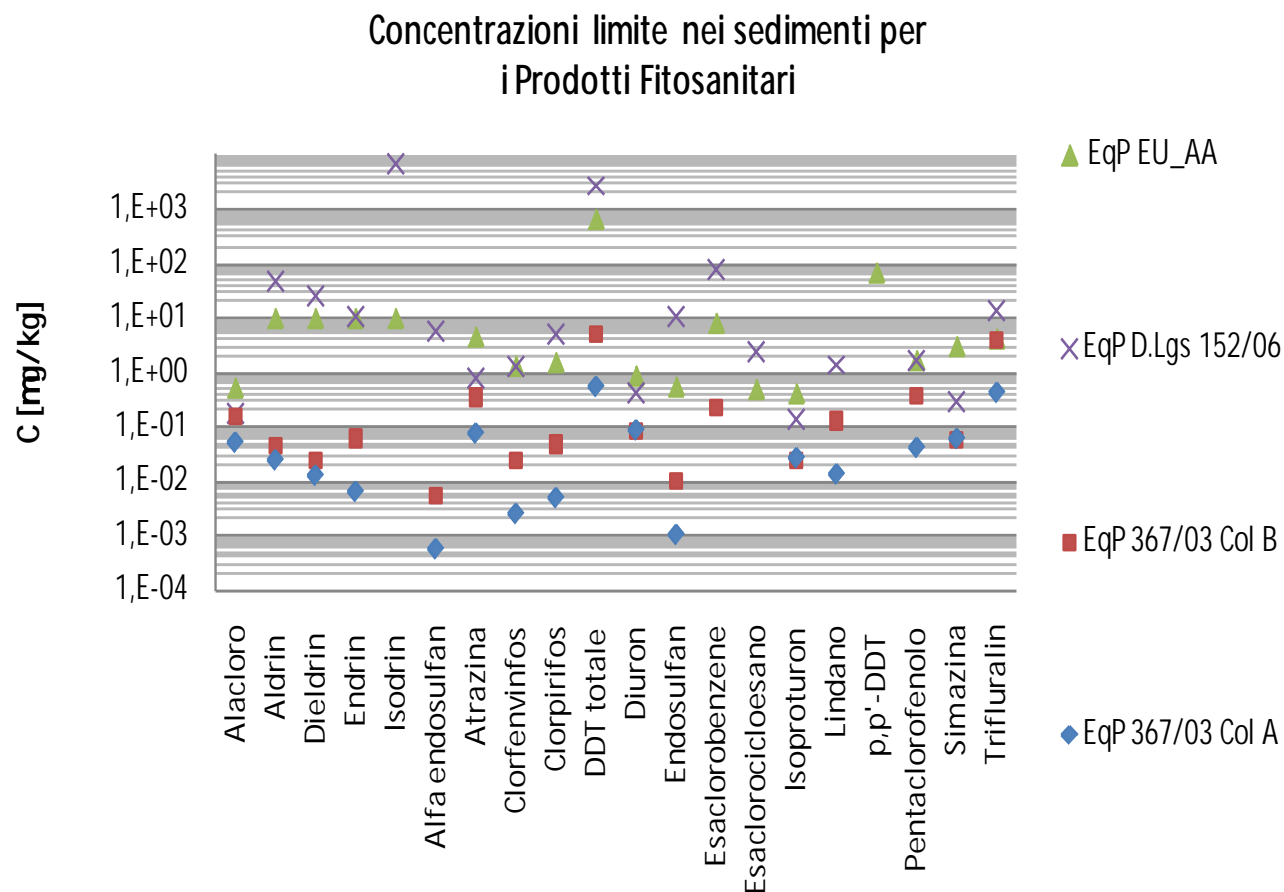
## Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

**FASE 4:** Calcolo degli SQG a partire da diversi standard di qualità stabiliti per acque superficiali

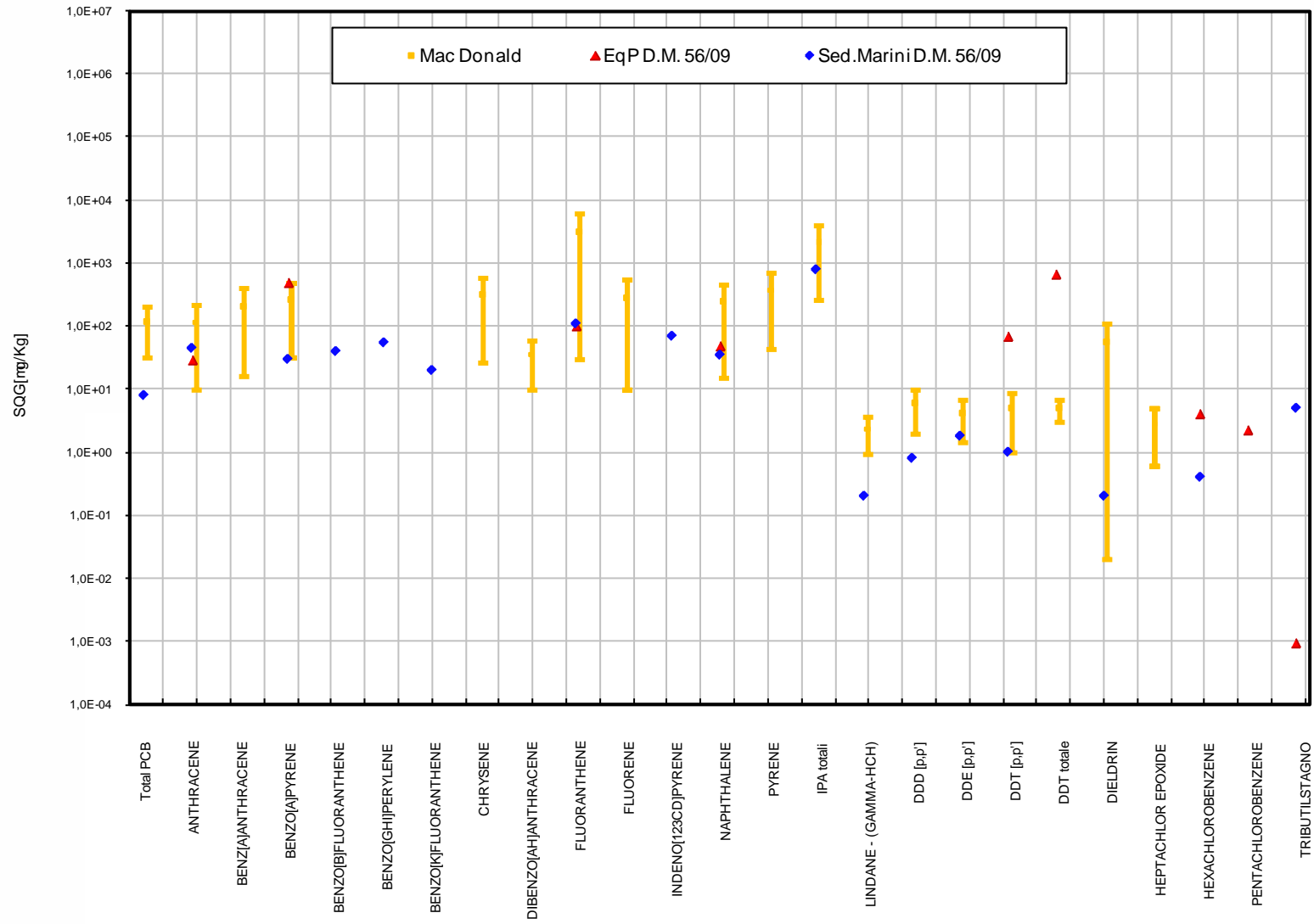


# Applicazione dell'approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

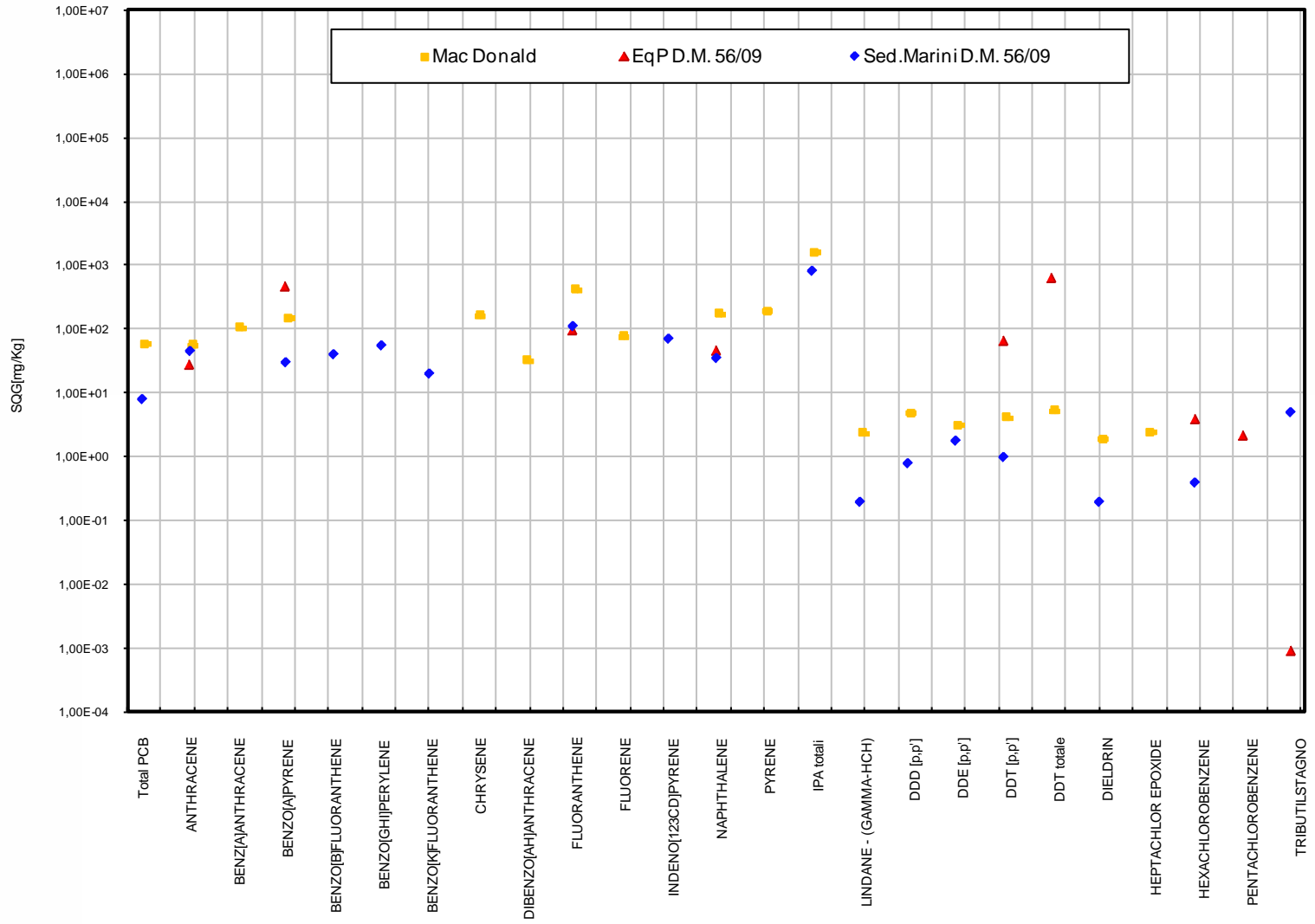
**FASE 4:** Calcolo degli SQG a partire da diversi standard di qualità stabiliti per acque superficiali



## Confronto tra i diversi valori di SQG



## Confronto tra i diversi valori di SQG



## Conclusioni

Ü 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.

Ü 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.

Ü Per i metalli, non esistono metodi sito-generici validati, ma solo metodi sito-specifici, e non è quindi possibile definire standard di qualità.

Ü Il valore dello standard dipenderà anche dal ruolo ad esso assegnato dal Legislatore (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.