



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

QUALITA' DEI SEDIMENTI NELLE ACQUE INTERNE: APPROCCI BIOLOGICI

Ing. Elisa Colangeli

Dott.ssa Ernestina Lattanzi

Tutor: Ing. Angelo Felli

Data	Stagiste	Tutor	Responsabile del Servizio

ABSTRACT

I sedimenti costituiscono il sito preferenziale di accumulo per molte sostanze inquinanti. Infatti, una volta presenti nei corpi idrici, specie chimiche contaminanti tendono ad adsorbirsi sul particolato in sospensione e, attraverso il deposito di quest'ultimo, ad accumularsi nei sedimenti. Il mantenimento di una buona qualità dei sedimenti è funzionale a garantire condizioni di salute soddisfacenti sia agli organismi acquatici, che sono maggiormente esposti all'azione avversa di contaminanti presenti nei sedimenti, sia ad organismi che divengono bersagli indiretti della contaminazione tramite fenomeni di bioaccumulo. Gli standard di qualità dei sedimenti, intesi quali concentrazioni che le sostanze inquinanti non devono superare, sono formulati per fornire adeguata protezione verso tutte le forme e gli aspetti della vita acquatica e per tutelare la salute dell'uomo. In letteratura sono disponibili numerose metodologie per la derivazione di standard di qualità dei sedimenti contaminati. Ciascuna di esse, nella sua specificità, considera tuttavia fattori generali come la biodisponibilità dei contaminanti e la complessa correlazione che lega gli effetti biologici avversi rilevati negli organismi acquatici al livello di contaminazione misurato nel sedimento. Il presente lavoro costituisce una rassegna dei principali approcci esistenti e del loro utilizzo corrente per la determinazione di standard di qualità dei sedimenti.

PREFACE

Sediments provide habitat for many benthic and epibenthic organisms. They can deeply influence the presence of several polluting chemical substances in aquatic ecosystems, by acting as both sinks and subsequently sources of contaminants that have entered the aquatic environment and simultaneously creating the potential for continued environmental degradation. Many aquatic organisms may indeed be exposed to toxic chemical species in bottom sediments of lakes, rivers, wetlands and coastal rivers through their immediate interactions with bed sediments. A satisfying sediment quality is essential to preserve good health conditions of those organisms that, even not living in sediments, are fed with benthic populations and can gather toxic chemicals in their tissues. The contamination may reach higher levels of the food chain and finally harm the human health through the ingestion of contaminated food and the contact with water where a re-suspension and diffusion of pollutants might have occurred.

The use of benchmarks of environmental quality for evaluating the toxicological significance of sediment-associated chemicals has become an important part of the protection and management of freshwater, marine and estuarine ecosystems. Sediment Quality Guidelines – SQGs - are numerical concentrations for contaminants or narrative statements that are set with the intention to protect all forms and aspect of aquatic life during an indefinite period of exposure to substances associated with bed sediments. The Sediment Quality Guidelines can be used to assess sediment quality, to help set targets for sediment quality that will sustain aquatic ecosystems to be reached in the long term and to develop site-specific objectives. A variety of specific technical approaches for the development of SQGs that are supported by theoretical or empirical foundations have been proposed, including effects-based correlative approaches, equilibrium partitioning and consensus using a combination of different methodologies. Although each of these methods for deriving numerical SQGs has its own advantages and limitations, any SQG must consider the bio-availability of contaminants in the sediment and the correlation existing between the biological adverse effects observed and the concentrations of contaminants measured in sediments or in the interstitial water. As a consequence, it is

clear that the implementation of an SQG will incorporate biological testing on living organisms to examine the toxicity level of the sediment.

This work represents an overview of the main approaches proposed in literature to develop numerical Sediment Quality Guidelines in their current use. The introductory chapter, dedicated to national and European laws actually in force setting environmental quality standards for sediments and water, is followed up by a careful description of each methodology. The main aim of the paper is to give information about the approaches used to determine SQG put into effect by several environmental agencies across the USA and, at the same time, to emphasize the main objectives whom the future research in this topic should be addressed to.

PREFAZIONE

I sedimenti rappresentano un habitat per molte specie bentoniche ed epibentoniche. Essi inoltre influenzano la presenza di diverse specie chimiche contaminanti negli ecosistemi acquatici, agendo sia da pozzi che da sorgenti di contaminanti che hanno fatto il loro ingresso nell'ambiente acquatico e contribuendo così indirettamente alla sua continua progressiva degradazione. Molti organismi acquatici risultano infatti esposti all'azione avversa di contaminanti presenti nei sedimenti situati al fondo di laghi, fiumi, zone lagunari e costiere. La buona qualità dei sedimenti è essenziale per assicurare opportune condizioni di salute anche a quegli organismi che, pur non vivendo a diretto contatto con i sedimenti contaminati, si nutrono del benthos ed accumulano così nei loro tessuti le sostanze inquinanti. La contaminazione può in generale arrivare a minacciare la salute umana: l'uomo infatti diviene bersaglio dell'inquinamento tramite l'ingestione di cibo contaminato, ovvero per l'esposizione all'acqua dove può essere avvenuta una risospensione e diffusione delle specie chimiche inquinanti prima intrappolate nei sedimenti.

L'utilizzo di indicatori di qualità ambientale per la valutazione del grado di tossicità delle specie chimiche contaminanti presenti nei sedimenti riveste un ruolo di fondamentale importanza nella gestione e protezione degli ecosistemi marini, estuari e delle acque interne. Gli *standard di qualità dei sedimenti* stabiliscono concentrazioni delle sostanze inquinanti tali da garantire adeguata protezione verso tutte le forme e gli aspetti della vita acquatica e per tutelare la salute dell'uomo. I livelli di qualità di un sedimento possono assumere valori diversi in funzione delle caratteristiche del corpo d'acqua in esame, comportando di conseguenza approfondimenti da effettuare quali 'sito-specifici'.

In letteratura sono state proposte numerose metodologie per lo sviluppo di SQG, sia di natura teorica che empirica, per arrivare di recente ad approcci basati sul consenso che combinano metodi differenti delle due precedenti categorie. Seppure ciascuno di questi metodi per la derivazione di SQG numerici sia caratterizzato da propri vantaggi e limitazioni, tuttavia tutti devono tenere in considerazione la biodisponibilità degli agenti contaminanti e la correlazione esistente tra gli effetti biologici avversi

riscontrati negli organismi viventi e la concentrazione dei contaminanti misurata nel sedimento o nell'acqua interstiziale. Di conseguenza, l'implementazione di un metodo per la valutazione di SQG dovrà necessariamente ricorrere a test biologici su organismi viventi per esaminare l'eventuale tossicità del sedimento. Il presente lavoro costituisce una panoramica dei principali metodi esposti in letteratura e del loro utilizzo corrente per la determinazione di standard di qualità dei sedimenti.

INDICE

Capitolo 1 - Introduzione	pag. 1
1.1 Cenni di sedimentologia	pag. 1
1.2 Caratterizzazione dei sedimenti contaminati	pag. 4
 Capitolo 2 - Metodologia	 pag. 6
 Capitolo 3 – Quadro normativo	 pag. 7
3.1 Riferimenti normativi comunitari	pag. 7
3.1.1 La Direttiva Europea 2000/60/CE	pag. 7
3.1.2 La Decisione 2455/2001	pag. 9
3.1.3 La Direttiva Europea 2008/105/CE	pag. 10
3.2 Riferimenti normativi nazionali	pag. 11
3.2.1 Il Decreto Ministeriale 367/2003	pag. 11
3.2.2 Il Decreto Legislativo 152/2006 e correttivo 4/2008	pag. 12
3.2.3 Il Decreto Ministeriale n°56 del 14 Aprile 2009	pag. 15
 Capitolo 4 – Standard di qualità dei sedimenti contaminati nelle acque interne	 pag. 18
4.1 Stato dell'arte	pag. 18
4.2 Metodologie per la determinazione degli standard di qualità nei sedimenti	pag. 21
4.3 Approcci teorici	pag. 23
4.4 Approcci empirici	pag. 35
4.5 Approcci combinati	pag. 40
 Capitolo 5 – Il Metodo del Consenso (Consensus Based – CB)	 pag. 47
5.1 Caratteristiche principali	pag. 47
5.2 I risultati di MacDonald et al. (2000)	pag. 51
 Capitolo 6 – Conclusioni	 pag. 54
 Bibliografia	 pag. 56

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 Cenni di sedimentologia

Un **sedimento** è un materiale solido proveniente dalla disgregazione di rocce che viene depositato dopo un tempo di trasporto più o meno lungo. Il processo di disgregazione della roccia madre affiorante in superficie è causato dall'alterazione delle sue caratteristiche originarie ad opera di fenomeni di natura sia fisica (forti variazioni di temperatura dovute a termoclastia o crioclastia, erosione eolica, idraulica o glaciale) che chimica (dissoluzione per fenomeni carsici, lisciviazione) o biologica tramite l'azione degli organismi viventi. I sedimenti sono generalmente costituiti da una componente inorganica ovvero da depositi clastici (es. sabbie e argille) derivanti dall'erosione e dal trasporto delle rocce, e da una componente organica costituita da materia proveniente dalle attività metaboliche della vita acquatica, nonché dalla deposizione degli stessi organismi.

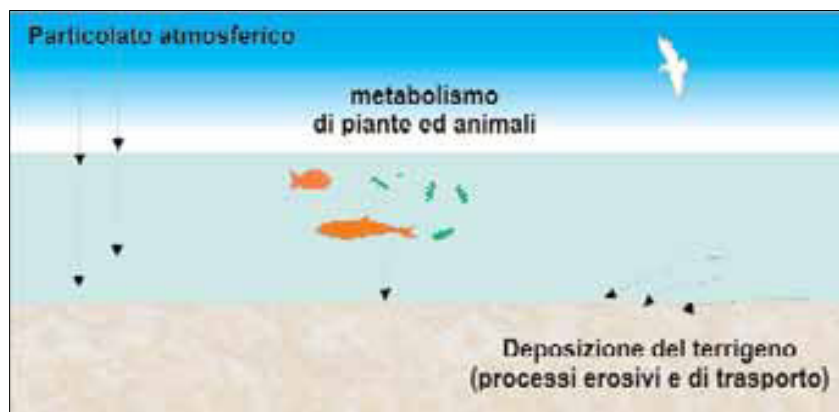


Figura 1.1: Principali componenti dei sedimenti (da Manuale APAT 43/2006).

Una frazione secondaria sia della componente inorganica che organica può inoltre derivare dalla deposizione di particolato (polveri, pollini) di origine atmosferica. La composizione

del sedimento è strettamente legata alle caratteristiche idrodinamiche, morfologiche e chimico-fisiche dell'ambiente di deposizione oltre a dipendere dalle caratteristiche litologiche della roccia madre. Quando sulla superficie delle particelle di sedimento sono adsorbite sostanze chimiche inquinanti, aventi origine antropogenica o naturale, queste possono essere trasportate per lunghe distanze ed accumulate insieme al sedimento stesso andando a costituire una sorgente secondaria di inquinamento ed un pericolo per l'ambiente. Gli inquinanti associati alla fase solida possono infatti essere sottratti ad essa in seguito a cambiamenti delle condizioni ambientali naturali (attività della biosfera, condizioni climatiche, risospensione del sedimento) o di origine antropica (attività di dragaggio, etc). Tali cambiamenti possono indurre una variazione dei parametri chimico fisici (pH, potenziale di ossido riduzione, salinità, temperatura, ecc.) provocando la mobilitazione degli inquinanti ed il loro ingresso in fase acquosa. Le informazioni riguardanti le caratteristiche litologiche e chimico-fisiche del sedimento sono pertanto fondamentali per avere un quadro esaustivo dell'ecosistema acquatico.

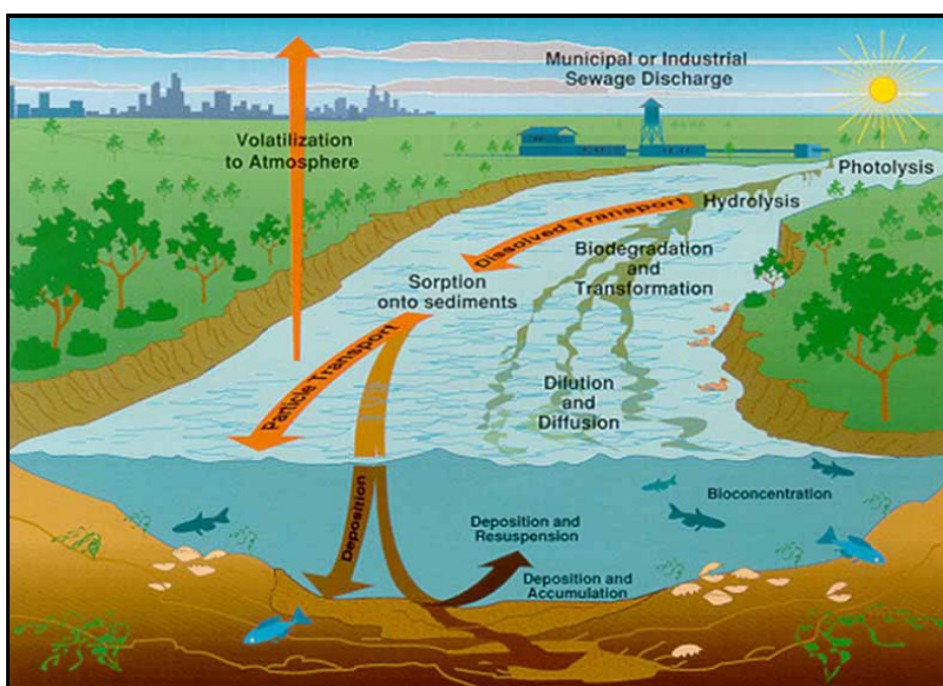


Figura 1.2: Principali vie di diffusione dei contaminanti in un ecosistema fluviale e successivo loro accumulo nei sedimenti e negli organismi viventi.

La presenza di sostanze contaminanti nei sedimenti produce effetti dannosi alla salute umana ed all'ambiente: gli organismi bentonici possono assorbire sostanze tossiche dall'ambiente circostante i sedimenti contaminati ed influenzare la catena alimentare di organismi appartenenti a livelli trofici superiori. L'uomo d'altronde può essere esposto agli inquinanti contenuti nei sedimenti attraverso meccanismi di infiltrazione in acque di falda, passaggio o accumulo nella catena alimentare e contatto diretto con il materiale contaminato.

Per quanto attiene alla natura della contaminazione, ai sedimenti sono tipicamente associate una o più categorie di inquinanti, quali idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi, idrocarburi clorurati, idrocarburi monoaromatici, ftalati, metalli pesanti, nutrienti, cianuri e composti organo-metallici. Dalle esperienze condotte negli Stati Uniti su 60 siti caratterizzati da sedimenti inquinati, è stato osservato che la tipologia di inquinanti si distribuisce come mostrato nel grafico di seguito riportato.

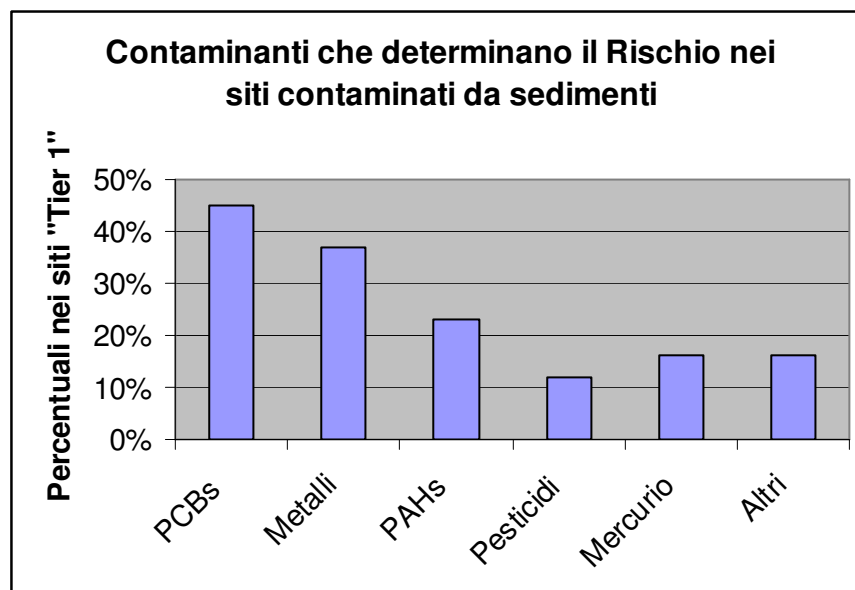


Figura 1.3: Distribuzione dei principali contaminanti nei siti Tier 1 del programma Usa Superfund (Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites, U.S. EPA, 2005).

1.2 Caratterizzazione dei sedimenti contaminati

Procedere alla caratterizzazione di un sedimento significa “*raccogliere, nella maniera più efficiente possibile, campioni che rappresentano realmente le caratteristiche dei sedimenti nell’area di studio*” (Mudroch e Azcue, 1995). Seppure il processo di caratterizzazione è funzionale in primo luogo alla ricerca di agenti contaminanti presenti nel sedimento, esso non comporta obbligatoriamente il confronto tra le concentrazioni delle specie chimiche inquinanti rilevate nelle diverse matrici coinvolte e dei valori limite di riferimento o valori guida. Infatti la caratterizzazione può essere utile a determinare la qualità dei sedimenti di un corpo idrico in un determinato istante, per costituire una base di dati di partenza e successivamente coglierne l’evoluzione attraverso futuri programmi di monitoraggio, ovvero pianificare la rimozione dei sedimenti contaminati o la loro bonifica *in situ*.

Il livello di indagine tenuto durante la caratterizzazione è funzione degli obiettivi da raggiungere ed è legato a limiti di tempo e spesa per lo svolgimento delle indagini. I contaminanti sia organici che inorganici presenti nel sedimento, oltre ad adsorbirsi sulle particelle fini, restano in parte intrappolati nell’acqua interstiziale del sedimento: l’acqua interstiziale è definita come quella che riempie gli spazi tra le particelle di sedimento, non essendo legata ai granuli di materia organica ed inorganica da forze di superficie, come l’adsorbimento e la capillarità. Gli inquinanti si distribuiscono diversamente nella fase solida e nell’acqua interstiziale a seconda dei loro valori di solubilità in acqua, della loro densità e delle caratteristiche chimiche e fisiche del sedimento. Nella fase di caratterizzazione ed indagine nel sedimento, il campionamento dell’acqua interstiziale si rende necessario in quanto essa funge da collegamento tra i sedimenti di fondo e l’acqua libera sovrastante (colonna d’acqua) ed il suo chimismo fornisce indicazioni sui cambiamenti chimici nei sedimenti, sulle reazioni di equilibrio fra la fase solida e l’acqua e sul trasporto di contaminanti all’interfaccia acqua-sedimenti. Nella maggior parte dei sistemi acquatici la frazione dei sedimenti in sospensione e gli strati superiori dei sedimenti depositati hanno concentrazioni di inquinanti superiori a quella della colonna d’acqua sovrastante; di conseguenza, i sedimenti costituiscono una fonte di contaminazione che può successivamente ritrasferirsi all’acqua libera. Il campionamento dell’acqua interstiziale consente quindi di stimare il flusso del

contaminante dal sedimento verso l'acqua, verificare il gradiente di contaminazione nella stratigrafia del sedimento e dare una indicazione sulla biodisponibilità delle sostanze chimiche (in termini di trasferimento di massa e processi di assimilazione dei contaminanti nelle piante o negli organismi animali) nel sedimento stesso.

Lo studio di caratterizzazione di sedimenti contaminati comporta inizialmente la raccolta e l'analisi dei dati disponibili in letteratura al fine di descrivere con buona approssimazione la storia ambientale del sito studiato e delle zone limitrofe, ricercando le cause che hanno prodotto la situazione di contaminazione. Si esegue quindi un piano di indagini sul campo per valutare le vie di trasporto dei contaminanti, le vie di esposizione per gli uomini ed il biota ed i possibili recettori e creare il Modello Concettuale del Sito (*Conceptual Site Model* - CSM). Il responso del piano di caratterizzazione ed indagini fornirà opportune indicazioni circa le possibili alternative metodologiche per attuare il risanamento del sito ove si è riscontrata la presenza di sedimenti contaminati tramite interventi di bonifica o messa in sicurezza.

CAPITOLO 2

Metodologia

Le ricerche svolte ai fini del presente studio si sono fondate in primo luogo sulla raccolta di informazioni inerenti il quadro normativo comunitario e nazionale, allo scopo di esaminare le direttive comunitarie europee e i decreti nazionali vigenti in materia di qualità delle acque interne e gestione dei sedimenti contaminati. Di seguito, è stata eseguita una approfondita ricerca bibliografica su libri e riviste internazionali per ottenere pubblicazioni che chiarissero gli aspetti salienti delle differenti metodologie utilizzate per la valutazione di standard di qualità dei sedimenti contaminati. Nell'insieme di tali fonti, riportate in completezza e dettaglio nella bibliografia del presente lavoro, sono presenti sia specifiche procedure elaborate dallo USEPA - *United States Environmental Protection Agency* - sia studi di numerosi autori circa la formulazione e l'applicazione dei diversi approcci metodologici di carattere sito-generico unitamente alla discussione dei risultati ottenuti.

CAPITOLO 3

Quadro normativo

Si esaminano brevemente gli strumenti normativi europei ed italiani di recente emanazione riguardanti la determinazione di livelli di qualità ambientale che le acque ed i sedimenti, sia in ambito continentale che marino-costiero, devono possedere per non arrecare danno all'ambiente in generale, agli organismi acquatici e all'uomo.

3.1 Riferimenti normativi comunitari

3.1.1 La Direttiva Europea 2000/60/CE

Gli obiettivi principali della Direttiva Europea 2000/60/CE sulle acque (Water Framework Directive) si inseriscono in quelli più complessivi della politica ambientale della Comunità Europea, che deve contribuire a perseguire salvaguardia, tutela e miglioramento della qualità ambientale, nonché promuovere l'utilizzazione accorta e razionale delle risorse naturali fondata sui principi della precauzione e dell'azione preventiva. La Direttiva, raccogliendo ed integrando le precedenti disposizioni comunitarie in materia di tutela di acque, mira ad ottenere la graduale riduzione delle emissioni di sostanze pericolose nelle acque per raggiungere l'obiettivo finale di eliminare le sostanze pericolose prioritarie.

A tale scopo, gli Stati membri devono adottare tutte le misure necessarie ad impedire il miglioramento dello stato di tutti i corpi idrici, superficiali e sotterranei, e devono altresì proteggere, migliorare e ripristinare i corpi idrici al fine di conseguire obiettivi di qualità consistenti in un buono stato delle acque superficiali e sotterranee entro 15 anni dalla entrata in vigore della direttiva (art.4). La Direttiva 2000/60/CE richiede di effettuare una classificazione in tipi dei corpi idrici (ad esempio fiumi, laghi, canali artificiali) sulla base di descrittori morfometrici e della composizione prevalente del substrato geologico. Per ogni tipo, inoltre, devono essere individuati gli ambienti di riferimento dello stato ecologico attraverso l'analisi di diversi elementi, tra cui i fattori di pressione antropica, le caratteristiche chimico-fisiche delle acque e la struttura delle

comunità biologiche. Nell'allegato V della direttiva vengono riportati gli elementi qualitativi per la classificazione dello stato ecologico di fiumi, laghi, acque di transizione, acque costiere e corpi idrici superficiali artificiali e fortemente modificati. Per ciascuno di essi, vengono indicate le definizioni normative per la classificazione dello stato ecologico sufficiente, buono ed elevato.

Nell'ambito della Direttiva in esame, il buono stato chimico delle acque (che insieme a quello ecologico per i corpi idrici superficiali o a quello quantitativo per i corpi idrici sotterranei definisce il buono stato complessivo) si considera raggiunto quando *“la concentrazione degli inquinanti misurata nei corpi idrici non supera gli standard di qualità ambientale fissati nell'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”* (articolo 2, punto 23).

Si definisce *standard di qualità ambientale* - SQA - o, equivalentemente, *environmental quality standard* – EQS - la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti o nel biota che non deve essere superata per tutelare la salute umana e l'ambiente (articolo 2, punto 35 della Direttiva 2000/60/CE): in linea di principio è possibile definire standard di qualità distinti per i sedimenti rispetto a quelli determinati per le acque ed il biota entro i quali devono attestarsi le concentrazioni dei contaminanti eventualmente identificati per via analitica nelle suddette matrici. Gli standard di qualità si configurano come dei valori che, caratterizzando almeno uno degli aspetti, ovvero quello chimico, contribuiscono a determinare il buono stato dei corpi idrici superficiali e sotterranei; in questa accezione, gli SQA (o EQS) previsti dalla Direttiva 2000/60/CE non sono pertanto dei valori il cui superamento determina in via automatica la necessità di approfondimenti sito-specifici, ma essi costituiscono semplicemente dei valori limite nella concentrazione delle sostanze inquinanti da raggiungere a lungo termine nelle diverse categorie di corpi idrici.

Gli Stati membri hanno facoltà di fissare standard appositi per l'acqua, i sedimenti o il biota tenendo in conto, ove possibile, i dati relativi agli effetti acuti e cronici dell'inquinamento registrati su specifici taxa che sono importanti per il corpo idrico in questione, nonché su altri taxa acquatici per i quali sono disponibili informazioni. La procedura pubblicata nella Direttiva 2000/60/CE per la derivazione degli standard di

qualità ambientale a lungo termine si basa sull'utilizzo di saggi ecotossicologici acuti e cronici effettuati sui diversi livelli della catena trofica; ai valori vengono applicati determinati fattori di sicurezza in relazione alla qualità dei dati disponibili, così come previsto dal TGD (*Technical Guidance Document*), un documento tecnico che stabilisce i principi per la valutazione dei rischi delle sostanze notificate e dal Regolamento 1488/94/CE, che stabilisce i principi per la valutazione dei rischi delle sostanze esistenti. L'insieme di base dei taxa che fungono da indicatori ambientali (come specificato in Allegato V, sezione 1.2.6) è dato da alghe e/o macrofite, dafnia o organismi rappresentativi delle acque saline e pesci. Infine, la Commissione può presentare proposte riguardanti gli standard di qualità relativi alla concentrazione di sostanze prioritarie nelle acque superficiali, nei sedimenti e nel biota (articolo 16, paragrafo 7).

3.1.2 La Decisione 2455/2001

In base al sovracitato articolo 16 della Direttiva Quadro sulle acque (2000/60/CE), la Commissione Europea doveva presentare una proposta riguardante misure specifiche per combattere l'inquinamento idrico prodotto da singoli inquinanti o gruppi di inquinanti che presentano un rischio significativo per l'ambiente acquatico. Il primo intervento nell'ambito di tale strategia è stata l'emanazione della decisione 2455/01 del Parlamento e del Consiglio Europeo, che ha individuato 33 sostanze definite *prioritarie* per l'ambiente acquatico a livello comunitario in sostituzione di quelle presenti nell'elenco stilato dalla Commissione nel 1982.

Le sostanze prioritarie costituiscono una lista di sostanze chimiche che, a causa delle loro proprietà chimico-fisiche e di tossicità, e per via della loro diffusione negli ambienti acquatici europei, rappresentano un rischio per gli ecosistemi acquatici e per l'uomo che, come precedentemente sottolineato, risulta esposto a tali sostanze attraverso il consumo di pesci o molluschi contaminati e acqua potabile, o anche attraverso le attività di tipo ricreativo come la balneazione. La commissione, successivamente, è stata invitata a presentare per tali sostanze prioritarie degli standard di qualità ambientale (a norma dell'articolo 16, paragrafo 7) e delle proposte per il controllo delle emissioni (articolo 16, paragrafi 6 e 8).

3.1.3 La Direttiva Europea 2008/105/CE

La Direttiva Europea 2008/105/CE istituisce standard di qualità ambientale (SQA) per le sostanze prioritarie e per alcuni altri inquinanti (come previsto dall'articolo 16 della precedente Direttiva 2000/60/CE) allo scopo di rendere possibile il raggiungimento degli obiettivi di qualità dei corpi idrici entro il 2015. Agli stati membri è comunque lasciato il compito di definire, se necessario, norme nazionali per gli altri inquinanti, ferma restando l'applicazione delle norme comunitarie. Il legislatore comunitario pone inoltre in evidenza la necessità di attuare attività di monitoraggio non solo sulle acque, ma anche sui sedimenti e sul biota, con frequenza adeguata a fornire dati sufficienti per un'analisi attendibile della variazione di concentrazione a lungo termine delle sostanze prioritarie che tendono ad accumularsi nei sedimenti e nel biota (articolo 4, paragrafo 9). Nella proposta di direttiva viene riportata una lista di 41 sostanze, costituita dalle 33 sostanze che erano state già individuate dalla decisione 2455/2001 più altre 8 sostanze soggette a riesame per l'eventuale classificazione come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie.

La Direttiva 2008/105/CE contiene standard di qualità ambientali che, tuttavia, sono stati definiti con completezza solo per la colonna d'acqua ed allo stato attuale riguardano il biota marginalmente (3 sole sostanze). Considerata la mancanza di informazioni sufficienti e adeguate sulle concentrazioni attuali delle sostanze prioritarie nel biota e nei sedimenti all'interno della Comunità, infatti, si afferma che "in questa fase è opportuno limitare la definizione di SQA a livello comunitario alle sole acque di superficie". Tuttavia, per alcune categorie di acque superficiali, gli Stati membri possono decidere di applicare gli standard di qualità per i sedimenti o il biota anziché quelli previsti nell'Allegato 1 parte A che sono relativi alle acque (articolo 3, paragrafo 2). Come ovvio, i nuovi SQA dovrebbero essere fissati attraverso una procedura trasparente che comporti notifiche alla Commissione e agli altri Stati membri, in modo da garantire un livello di protezione equivalente agli SQA per le acque fissati a livello comunitario. Infatti, la Direttiva 2008/105/CE riafferma in maniera inequivocabile che "*i sedimenti ed il biota rimangono matrici importanti per monitorare la presenza di alcune sostanze aventi un potenziale di accumulo significativo di talune sostanze inquinanti*". Gli standard di qualità proposti per le 33 sostanze prioritarie sono differenziati per le acque superficiali interne,

come fiumi e laghi, e per le altre acque superficiali, ovvero acque di transizione, acque costiere e territoriali.

Per ogni tipologia di corpo idrico vengono inoltre considerati due tipi di standard:

- Una quantità media calcolata su un periodo di un anno, in modo da garantire la qualità a lungo termine dei sistemi acquatici;
- Una concentrazione massima permissibile misurata per la specifica sostanza, al fine di limitare le punte di inquinamento.

Gli Stati membri che optano per la ridefinizione degli SQA sono comunque tenuti ad applicare, per il mercurio ed i relativi composti, uno SQA di 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mentre per l'esaclorobutadiene si fissa 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 ed altro biota. Dovranno essere contestualmente determinate le frequenze di monitoraggio nel biota e nei sedimenti, che dovrà in ogni caso essere effettuato almeno una volta l'anno. L'emanazione della Direttiva 2008/105/CE risulta fondamentale in quanto al suo interno si esplicita la necessità che a livello Europeo vengano individuati standard di qualità ambientale comuni per gli ambienti acquatici superficiali, al fine di raggiungere il buono stato chimico ed in generale gli obiettivi ambientali previsti dalla Direttiva Quadro 2000/60/CE in maniera omogenea su tutto il territorio comunitario. Attualmente, però, a livello comunitario non sono stati ancora stabiliti degli standard di qualità dei sedimenti. In presenza di questa lacuna normativa i diversi Stati membri possono singolarmente decidere quale approccio utilizzare relativamente alla qualità dei sedimenti ed alcuni a tal proposito hanno deciso di utilizzare come valori limite quelli fissati per i suoli.

3.2 Riferimenti normativi nazionali

3.2.1 Il Decreto Ministeriale 367/2003

Emanato dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, esso contiene un "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" nel quale venivano fissati nuovi e più dettagliati standard di qualità riferiti alle acque interne superficiali e marino-costiere. In questo testo normativo sono infatti contenute integrazioni e modifiche alle tabelle che, nell'allegato 1 al Decreto Legislativo 152/99 (Ronchi Acque), stabilivano le norme di classificazione ed indicavano i principali inquinanti da controllare e monitorare per la definizione del buono stato chimico dei cori idrici superficiali.

I nuovi standard di qualità per le acque superficiali avrebbero dovuto essere raggiunti in due tappe: entro il 31 dicembre 2008, la composizione delle acque interne superficiali e marino-costiere avrebbe dovuto soddisfare gli standard di qualità indicati nella tabella 1, colonna B dell'allegato A al decreto, mentre entro dicembre 2015 devono rispettarsi gli standard di qualità indicati nella tabella 1, colonna A dell'allegato A. Le sostanze contenute nell'allegato appartengono principalmente alle categorie dei metalli, organometalli, idrocarburi policiclici aromatici, composti organici volatili, nitro-aromatici, alofenoli, aniline e derivati, pesticidi, composti organici semivolatili e altri composti. L'elenco di sostanze per cui vengono riportati gli standard di qualità comprende circa 150 composti chimici, includendo quindi un numero di inquinanti ben maggiore delle 33 sostanze prioritarie elencate nell'allegato della già descritta decisione comunitaria 2455/2001.

3.2.2 Il Decreto Legislativo 152/2006 e correttivo 4/2008

Attualmente il testo normativo italiano di riferimento per quanto riguarda la protezione dell'ambiente e delle sue diverse componenti è il Decreto Legislativo 152/2006 con i suoi correttivi che, come specificato all'articolo 1, tra le altre materie disciplina nella parte terza, la difesa del suolo e la lotta alla desertificazione, la tutela delle acque dall'inquinamento e la gestione delle risorse idriche e, nella parte quarta, la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti contaminati. In recepimento della Direttiva Europea 2000/60/CE, all'articolo 54 e 74, vengono riportate le definizioni di acque superficiali, acque interne, fiumi, laghi e standard di qualità ambientale.

All'art. 78, riguardante gli standard di qualità per l'ambiente acquatico, si legge che *“ai fini della tutela delle acque superficiali dall'inquinamento provocato dalle sostanze pericolose,*

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" in ottemperanza alla Direttiva Europea 2000/60/CE per il raggiungimento di un buono stato delle acque superficiali entro il 2015.

Nonostante il crescente interesse verso i sedimenti e la consapevolezza del ruolo fondamentale che essi svolgono nella definizione dello stato qualitativo di un sistema acquatico, a livello nazionale non sono stati ancora stabiliti degli standard di qualità specifici per i sedimenti ma, in mancanza di indicazioni normative, vengono spesso utilizzati i valori di concentrazioni limite fissati per i suoli nella Parte Quarta, Titolo V, del Decreto Legislativo 152/2006. Nella tabella seguente vengono messe a confronto la concentrazione massima ammissibile (CMA), individuata dalla direttiva 2008/105/CE come standard di qualità per le acque superficiali interne e per le altre acque superficiali, con gli standard di qualità per le acque superficiali riportati nella tabella 1/A dell'Allegato 1 alla Parte Terza del Decreto Legislativo 152/2006.

N.	Denominazione della sostanza	Direttiva 2008/105/CE		D.Lgs. 152/2006
		SQA-CMA (4) Acque superficiali interne (3) µg/l	SQA-CMA (4) Altre acque di superficie µg/l	Concentrazione µg/l
1	Alacloro	0,7	0,7	0,1
2	Alfa endosulfan	assente	assente	0,1
3	Antracene	0,4	0,4	assente
4	Arsenico	assente	assente	10
5	Atrazina	2,0	2,0	0,1
6	Benzene	50	50	1
7	Difeniletere bromato (5)	non applicabile	non applicabile	assente
8	Cadmio e composti (in funzione assi di durezza dell'acqua) (6)	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	1
9	Tetracloruro di carbonio (7)	non applicabile	non applicabile	assente
10	Cloro alcani, C10-13	1,4	1,4	assente
11	Clorfenvinfos	0,3	0,3	0,1
12	Clorpirifos (Clorpirifos etile)	0,1	0,1	0,1
13	Cloroetene (cloruro di vinile)	assente	assente	0,5
14	Cromo totale			50

15	Antiparassitari del ciclodiene: Aldrin (7) Dieldrin (7) Endrin (7) sodrin (7)	non applicabile	non applicabile	0,1
16	DDT totale (7)(8) p,p'-DDT (7)	non applicabile non applicabile	non applicabile non applicabile	0,1 assente
17	1,2-Dicloroetano	non applicabile	non applicabile	10
18	Diclorometano	non applicabile	non applicabile	20
19	Di(2-etilesil) ftalato (DEHP)	non applicabile	non applicabile	assente
20	Diuron	1,8	1,8	0,1
21	Endosulfan	0,01	0,004	0,1
22	Fluorantene	1	1	assente
23	Esaclorobenzene	0,05	0,05	0,1
24	Esaclorobutadiene	0,6	0,6	0,1
25	Esaclorocicloesano	0,04	0,02	0,1
26	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (10)	non applicabile	non applicabile	0,2
	Benzo(a)pirene	0,1	0,1	
	Benzo(b)fluorantene Benzo(k)fluorantene	non applicabile	non applicabile	
	Benzo(g,h,i)perilene Indeno(1,2,3-cd)pirene	non applicabile	non applicabile	
	Isoproturon	1,0	1,0	
28	Lindano	assente	assente	0,1
29	Mercurio e composti	0,07	0,07	1
30	Naftalene	non applicabile	non applicabile	assente
31	Nichel e composti	non applicabile	non applicabile	20
32	Nonilfenolo (4-Nonilfenolo)	2,0	2,0	assente
33	Ottilfenolo (1,1,3,3-tetrametil-4-butilfenolo)	non applicabile	non applicabile	assente
34	Pentaclorobenzene	non applicabile	non applicabile	assente
35	Pentaclorofenolo	1	1	0,4
36	Piombo e composti	non applicabile	non applicabile	10
37	Simazina	4	4	0,1
38	Tetracloroetilene (7)	non applicabile	non applicabile	10
39	Tricloroetilene (7)	non applicabile	non applicabile	10
40	Tributilstagno (composti) Istagno catione)	0,0015	0,0015	assente
41	Triclorobenzeni	non applicabile	non applicabile	0,4
42	Triclorometano	non applicabile	non applicabile	12
43	Trifluralin	non applicabile	non applicabile	0,1

Tabella 3.1/A: Confronto tra gli standard di qualità italiani ed europei per le acque superficiali attualmente vigenti (da Baciocchi et al. 2009).

3.2.3 Il Decreto Ministeriale n°56 del 14 Aprile 2009

Entrato in vigore il 14 Giugno 2009, il presente decreto contiene i nuovi criteri di monitoraggio e classificazione dei corpi idrici e sostituisce l'Allegato 1 alla Parte Terza del Decreto Legislativo 152/2006. Per effetto dell'entrata in vigore delle seguenti parti della nuova versione dell'Allegato 1, ovvero

- Standard di qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione;
- Standard di qualità ambientale per altre sostanze, non appartenenti all'elenco di priorità, nei sedimenti per i corpi idrici marino-costieri e di transizione.

Cessa di avere efficacia la tabella 2 del DM 367/2003, relativa agli standard di qualità dei sedimenti di acque marine costiere, lagune e stagni costieri. Le Regioni, entro novanta giorni dalla pubblicazione del decreto devono adeguare ed attuare i programmi di monitoraggio per la valutazione dello stato delle acque superficiali sulla base delle modalità e dei criteri tecnici riportati nel nuovo Allegato 1.

Al punto A.2.6 del documento sono elencati gli standard di qualità per le sostanze prioritarie, prioritarie pericolose e rimanenti nelle diverse matrici dei corpi idrici marino-costieri e di transizione. Il monitoraggio chimico viene eseguito nella matrice acquosa ai fini della classificazione delle acque superficiali, e dà luogo a standard di qualità nella colonna d'acqua. Analisi supplementari possono essere eseguite sul biota al fine di acquisire ulteriori elementi conoscitivi utili a determinare le cause di degrado del corpo idrico e mettere in luce fenomeni di bioaccumulo. Si precisa infatti al paragrafo A.2.6.1 che le Regioni sono tenute a fornire elementi di supporto alla Commissione Europea garantendo in due mesi consecutivi due campionamenti nella colonna d'acqua e nei sedimenti per le sostanze di cui alla seguente tabella 3.2, che contiene proprio gli standard di qualità nei sedimenti marino-costieri e di transizione.

NUMERO CAS	PARAMETRI	SQA-MA ^{(1) (2)}
	Metalli	mg/kg s.s
7440-43-9	Cadmio	0,3
7439-97-6	Mercurio	0,3
7440-02-0	Nichel	30
7439-92-1	Piombo	30
	Organo metalli	µg/kg
	Tributilstagno	5
	Policiclici Aromatici	µg/kg
50-32-8	Benzo(a)pirene	30
205-99-2	Benzo(b)fluorantene	40
207-08-9	Benzo(k)fluorantene	20
191-24-2	Benzo(g,h,i) perilene	55
193-39-5	Indenopirene	70
120-12-7	Antracene	45

NUMERO CAS	PARAMETRI	SQA-MA ^{(1) (2)}
206-44-0	Fluorantene	110
91-20-3	Naftalene	35
	Pesticidi	
309-00-2	Aldrin	0,2
319-84-6	Alfa esaclorocicloesano	0,2
319-85-7	Beta esaclorocicloesano	0,2
58-89-9	Gamma esaclorocicloesano lindano	0,2
	DDT ⁽³⁾	1
	DDD ⁽³⁾	0,8
	DDE ⁽³⁾	1,8
60-57-1	Dieldrin	0,2
118-74-1	Esaclorobenzene	0,4

Tabella 3.2: Standard di qualità dei sedimenti marino-costieri e di transizione.

La tabella 3/A del Regolamento contiene gli standard di qualità del biota che concorrono alla definizione dello stato chimico delle acque superficiali: in essa, il DM 56/2009 recepisce per talune specifiche sostanze i valori limite inseriti nella Direttiva 2008/105/CE ed elencati in precedenza (vedi paragrafo 1.3.3).

Sostanze	SQA-MA ⁽³⁾
Mercurio e composti	20 µg/kg
Esaclorobenzene	10 µg/kg
Esaclorobutadiene	55 µg/kg

Tabella 3.3/A: Standard di qualità del biota per la determinazione dello stato chimico delle acque superficiali marino-costiere e di transizione.

A seguire, nel Decreto Ministeriale vengono presentati gli elenchi tabellari degli standard di qualità ambientale nella colonna d'acqua per alcune delle sostanze non appartenenti

all'elenco di priorità (tabella 1/B e tabella 2/B – quest'ultima da considerare se si monitorano acque destinate ad uso potabile) che per brevità non sono riportate. La tabella 3/B al punto A.2.7.1 riporta invece standard di qualità ambientale per la matrice sedimenti per alcune delle sostanze diverse da quelle dell'elenco di priorità da valutare nei sedimenti per i corpi idrici marino-costieri e di transizione.

NUMERO CAS	PARAMETRI	SQA-MA ^{(1) (2)}
	Metalli	mg/kg s.s.
7440-38-2	Arsenico	12
7440-47-3	Cromo totale	50
	Cromo VI	2
	Policiclici Aromatici	µg/kg s.s.
	IPA totali ⁽³⁾	800
	PCB e Diossine	
	Sommat. T.E. PCDD,PCDF (Diossine e Furani) e PCB diossina simili ⁽⁴⁾	2 X 10 ⁻³
	PCB totali ⁽⁵⁾	8

Tabella 3.3/B: Standard di qualità ambientale nei sedimenti marino-costieri per altre sostanze non appartenenti all'elenco di priorità.

Per le sostanze quali PCB, diossine, furani, IPA totali e cromo esavalente resta comunque l'obbligo del controllo nei sedimenti in considerazione del fatto che per dette sostanze non è stato individuato lo standard nella colonna d'acqua. Al paragrafo A.2.8 è chiarito che i valori tabellari indicati come SQA-MA rappresentano standard di qualità ambientale calcolati con la media aritmetica annua della concentrazione da rispettare in relazione allo specifico inquinante. I valori di tipo SQA-CMA sono invece standard di qualità calcolati come concentrazioni massime ammissibili da non superare mai in ciascun sito di monitoraggio. Nelle acque in cui sia scientificamente dimostrata la presenza di metalli in concentrazioni di fondo naturali superiori ai limiti tabellari, tali livelli di fondo costituiscono gli standard da rispettare.

CAPITOLO 4

Standard di qualità dei sedimenti contaminati nelle acque interne

4.1 Stato dell'arte

Gli standard di qualità ambientale dei sedimenti, che nel precedente capitolo abbiamo designato con la sigla SQA (ovvero ESQ), vengono spesso indicati nella letteratura anglosassone come *linee guida* per la determinazione della qualità dei sedimenti contaminati, *Sediment Quality Guidelines* – SQGs. In quest'ultima definizione sono compresi differenti le denominazioni *sediment quality criteria*, *objectives*, *targets*, *standards* e *benchmarks* che sottintendono come gli SQG siano stati impiegati per molteplici applicazioni tra cui la progettazione di programmi di monitoraggio, l'interpretazione di dati storici, la definizione di obiettivi di qualità da raggiungere mediante lo sviluppo di specifici iter gestionali (Smith, 1999). Standard di qualità dei sedimenti sono stati utilizzati da ricercatori e dalle autorità competenti per identificare alcuni contaminanti prioritari per gli ecosistemi acquatici e stilare un ordine di priorità di intervento in siti di interesse regionale e nazionale.

La specifica denominazione adottata di volta in volta per indicare quella specifica concentrazione di un inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti o nel biota che non deve essere superata per tutelare la salute umana, la vita acquatica e l'ambiente in generale dipende dall'applicazione per la quale gli SQG sono stati sviluppati. In alcuni casi gli SQG sono stati presi a riferimento quali valori numerici da conseguire mediante interventi di bonifica oppure quali livelli di screening per stabilire il livello di investigazione da adottare per la caratterizzazione di un determinato sito.

I valori numerici che costituiscono gli standard di qualità rappresentano spesso riferimenti scientifici (*benchmarks*) usati come base per valutazione, protezione e miglioramento della qualità dei sedimenti. In tal senso, gli standard di qualità sono di supporto nella

predisposizione di strategie ed obiettivi da raggiungere nel corso di un processo di risanamento ambientale a lungo termine che coinvolge la matrice sedimento (Smith, 1999). In qualità di valori di riferimento, gli SQG facilitano l'interpretazione dei dati tossicologici del sedimento raccolti in indagini di campo (un semplice confronto tra gli esiti di analisi tossicologiche e gli SQG dà responso sullo stato di contaminazione potenziale o effettiva), e conseguentemente essi si configurano anche come strumento per la valutazione di eventuali azioni di bonifica dei siti contaminati, per la predizione degli impatti da attività di natura agricola, industriale o mineraria sulla vita acquatica; non per ultimo, gli SQG servono a valutare l'efficacia delle attività svolte per la protezione dell'ambiente acquatico. Come verrà chiarito nei successivi paragrafi, i valori numerici degli standard di qualità dei sedimenti sono spesso desunti a valle di vaste campagne di indagine su siti-studio anche molto differenti per collocazione geografica e caratteristiche climatiche e morfologiche, ed in quanto tali gli SQG sono chiamati a fornire indicazioni sito-generiche per la protezione degli organismi acquatici. Azioni sito-specifiche di risanamento o tutela ambientale possono essere predisposte solo con ulteriori indagini sul luogo in esame.

Usualmente gli standard di qualità dei sedimenti, insieme alle informazioni sulla tossicità relative ad ogni singolo contaminante, fungono da base per fissare degli obiettivi di qualità dei sedimenti. Questi obiettivi di qualità possono essere applicati ad un particolare sito considerandone alcune caratteristiche chimiche, fisiche (geochimica, valori del fondo naturale) e biologiche (specie sensibili alla contaminazione) peculiari. Gli obiettivi di qualità intendono in questo senso garantire il medesimo livello di protezione apportato dagli SQG generali tenendo in conto la sito-specificità. In funzione della tipologia di sito considerata, gli standard sito specifici per i sedimenti possono essere uguali a quelli nazionali o più o meno restrittivi. Qualora gli standard di qualità dei sedimenti siano finalizzati alla protezione della vita acquatica (il caso più frequente in letteratura), essi sono fatti derivare dalla opportuna elaborazione di informazioni disponibili sull'aspetto tossicologico degli effetti biologici avversi che globalmente danneggiano gli organismi acquatici a contatto con il sedimento, l'acqua interstiziale o l'acqua libera.

La procedura pubblicata nella Direttiva 2000/60/CE per la derivazione degli standard di qualità ambientale a lungo termine e descritta al precedente capitolo si basa sull'utilizzo di saggi eco-tossicologici acuti e cronici effettuati sui diversi livelli della catena trofica; ai valori vengono applicati poi determinati fattori di sicurezza in relazione alla qualità dei dati disponibili, secondo quanto previsto dal *Technical Guidance Document* formulato dalla Comunità Europea (1996). L'approccio per l'identificazione di SQA (o EQS in lingua anglosassone) in Europa, alla luce del recente contributo del Fraunhofer Institute (2002), stabilisce che i valori numerici di standard di qualità ambientale per i sedimenti vanno stabiliti per quelle specie chimiche per le quali valga la condizione

$$\log K_p \geq 3$$

in cui K_p è il coefficiente di ripartizione come definito al successivo paragrafo 4.2. Inoltre, si ritiene di dover analizzare le concentrazioni dei contaminanti presenti nel materiale particolato in sospensione nella colonna d'acqua piuttosto che quelli presenti nello strato di sedimenti al fondo, i quali sono indicatori di contaminazioni storiche. Per fissare valori di SQA per i 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 dell'Equilibrio di Ripartizione – EqP – con appositi criteri per le acque come descritto successivamente nel presente capitolo. E' comunque importante sottolineare che, laddove negli Stati Uniti gli standard di qualità ambientale per i sedimenti fungono da supporto alla decisione sulla necessità di approfondimento delle indagini in un sito dove sono presenti sedimenti potenzialmente contaminati anche da fonti di inquinamento storico (in analogia a quanto accade in Italia con le *Concentrazioni Soglia di Contaminazione* – CSC - nel campo della bonifica dei siti contaminati), in Europa invece gli standard di qualità ambientale risultano essere semplicemente, allo stato attuale, uno strumento per la valutazione ed il raggiungimento di obiettivi di qualità dei corpi idrici.

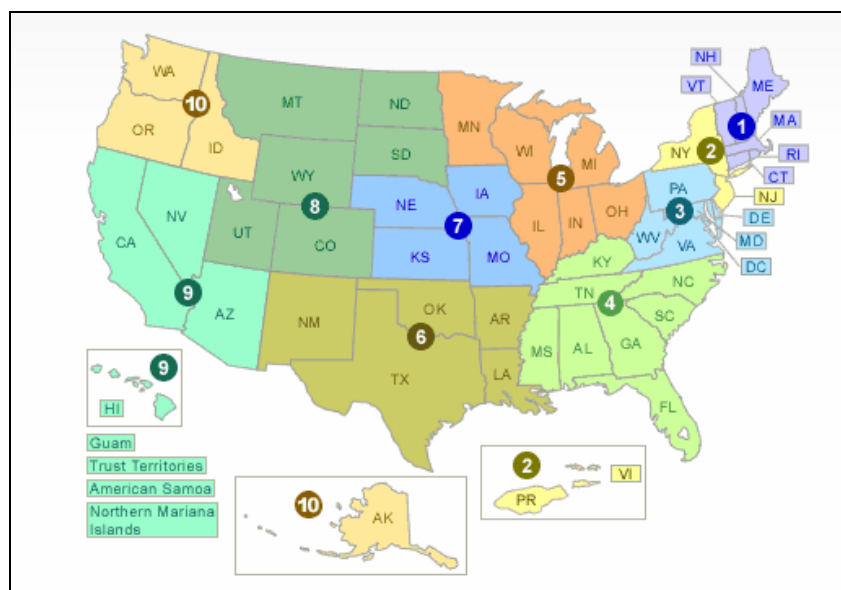


Figura 4.1: Suddivisione in regioni degli USA attuata dall'EPA (da Baciocchi et al. 2009).

Nel panorama internazionale esistono diversi approcci con cui sono stati definiti dei valori di riferimento o delle linee guida per quanto riguarda la qualità dei sedimenti. Negli Stati Uniti d’America non sono stati fissati degli standard di qualità dei sedimenti univoci per tutti gli Stati. Ogni Stato, infatti, può definire singolarmente i valori di riferimento e il metodo da utilizzare per identificare gli standard di qualità per i sedimenti. In alcuni Stati viene fissato un singolo valore soglia; in altri, invece, si utilizza un approccio multi-livello comprendente più valori di soglia. A volte invece i limiti per la qualità dei sedimenti di acque interne sono stati definiti dagli uffici regionali dell’EPA, come nel caso della Regione 3 e della Regione 5 illustrate in figura 4.1.

4.2 Metodologie per la determinazione degli standard di qualità nei sedimenti

Numerosi metodi sono stati adottati per la definizione degli standard di qualità dei sedimenti. Molti di tali approcci, che contengono linee guida sulla qualità delle acque superficiali e dei sedimenti – i cosiddetti SQG, *Sediment Quality Guidelines*, sono stati sviluppati all’interno di diverse agenzie federali, statali e provinciali negli Stati Uniti e in

seguito adattati a realtà ambientali di altri paesi extraeuropei (Canada, Australia) allo scopo di elaborare proprie metodiche per l'indicazione di standard di qualità.

Le procedure per la stima degli SQG hanno differenti peculiarità e sono legate a diversi aspetti, fra i quali la tipologia di recettore da considerare (organismi residenti nei sedimenti, animali, vegetali, esseri umani), il livello di protezione da garantire attraverso l'applicazione di tali standard, l'area geografica alla quale applicare i valori (valutazione sito-specifica, su scala regionale o nazionale).

Infine, occorre tenere presente il campo di applicazione e la finalità a cui lo standard di qualità va a riferirsi: infatti ci si può limitare alla applicazione degli SQG per la determinazione dei valori di screening, ovvero valutare il livello di tossicità dei campioni e il potenziale di bioaccumulo degli inquinanti, o ancora conseguire determinati obiettivi di bonifica del sedimento contaminato.

I principali metodi finalizzati alla determinazione degli standard di qualità dei sedimenti possono essere suddivisi in tre categorie:

- **Metodi teorici:** sono basati su correlazioni teoriche formulate fra le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti e le concentrazioni delle medesime sostanze nell'acqua interstiziale;
- **Metodi empirici:** si fondano su dati di campo e sono in grado di fornire correlazioni tra dati di concentrazioni chimiche di contaminanti nei sedimenti e corrispondenti effetti biologici provocati dallo stato dell'inquinamento sugli organismi bentonici;
- **Metodi combinati:** questi ultimi impiegano più approcci metodologici sia teorici che pratici.

Nel seguito è fornita una descrizione concisa dei diversi metodi, unitamente ai maggiori vantaggi e limitazioni di ciascuno di essi.

4.3 Approcci teorici

Approccio dei Livelli di Fondo Naturali (Sediment Background Approach – SBA)

Le concentrazioni di contaminanti presenti in uno specifico sedimento derivante da una zona obiettivo di indagine sono comparate alle concentrazioni che caratterizzano le stesse sostanze inquinanti in siti di riferimento non contaminati considerati rappresentativi di condizioni di fondo possibilmente naturali. Tali valori di concentrazione sono assunti quali valori di fondo naturali (detti anche di *background*). In accordo a questa metodologia, un sedimento risulta essere contaminato se la concentrazione di una o più sostanze inquinanti eccede in una certa misura il valore di fondo naturale medio per le medesime specie chimiche. Di conseguenza, qualora le concentrazioni registrate in un sedimento potenzialmente contaminato non risultino maggiori dei livelli di background, i sedimenti vengono classificati come non pericolosi per gli organismi acquatici (Cormack, 2001). Per fissare i livelli di fondo naturale di specifiche sostanze nei sedimenti sono utilizzati siti rappresentativi delle condizioni non contaminate o, alternativamente, dati storici relativi ad uno specifico sito o profili di concentrazione misurati mediante appositi carotaggi nei diversi strati dei sedimenti (MacDonald, 1994).

L'applicazione di questa metodologia richiede speciale cura nella scelta della migliore localizzazione delle stazioni di campionamento nell'area da investigare, oltre che nella preparazione dei campioni da sottoporre ad analisi e nella metodologia analitica anche tramite procedure codificate e sottoposte a controllo di qualità. Il vantaggio più rilevante offerto dal metodo SBA risiede nella sua semplicità di applicazione: infatti, esso necessita di sole misure della concentrazione dei contaminanti presenti nel sedimento, le quali sono eseguibili nella maggior parte delle strutture laboratoristiche, ed il suo unico aspetto critico risiede nella scelta dei valori rappresentativi di background. A tale scopo, l'American Society for Testing and Materials (ASTM) ha proposto delle linee guida per la selezione delle aree in cui eseguire il prelievo di campioni di sedimenti e suoli per fissare i valori di fondo naturali.

Il metodo SBA, tuttavia, non prende in esame gli effetti biologici della contaminazione dei sedimenti (per questo motivo è annoverato tra i metodi teorici) ed

assume che le sostanze chimiche che cagionano inquinamento siano integralmente biodisponibili (MacDonald, 1994). In secondo luogo, questo approccio non trova applicazione per l'identificazione dei livelli di fondo di contaminanti organici sintetici. A rigore i livelli di fondo di contaminanti organici di natura antropogenica dovrebbero essere pari a zero, sebbene sia noto che la presenza di concentrazioni misurabili di molti di questi composti chimici inquinanti sia dovuta al trasporto a lungo raggio di inquinanti atmosferici. Di conseguenza, non è chiaro *a priori* se le linee guida per la determinazione di standard di qualità che si basano sul SBA si configurino come sufficientemente protettive nei confronti del biota acquatico.

I livelli di background di sostanze di origine naturale variano significativamente da un'area all'altra; per tale ragione, gli standard di qualità elaborati attraverso la metodologia in oggetto si applicano specificamente solo alle aree considerate per il loro sviluppo (MacDonald, 1994). L'approccio SBA è stato utilizzato con successo in diversi siti negli USA, come ad esempio nella zona dei Grandi Laghi (Epa Regione 5). Lo stato dell'Ontario in particolare ha indicato l'SBA quale approccio da adottare in mancanza di dati sufficienti da applicare in altre metodologie o nei casi in cui i metodi implementati siano inappropriati per la tipologia di contaminante in esame.

I risultati desunti dal SBA possono a loro volta essere utilizzati come riferimento per la successiva applicazione di altri criteri di qualità dei sedimenti, allo scopo di evitare di considerare come potenziali fonti di rischio ecologico sostanze chimiche che presentino valori di concentrazione nelle linee guida simili o inferiori alle concentrazioni dei livelli di fondo. Il solo SBA non è infatti sufficiente per formulare valori di SQG su base tossicologica, ma i dati reperiti sulle concentrazioni di background dei contaminanti tramite la sua applicazione costituiscono informazioni di enorme interesse per l'applicabilità di standard di qualità dei sedimenti sviluppati con altri approcci e per definire obiettivi di qualità sito-specifici.

Approccio del Test di Tossicità sui sedimenti drogati (Spiked-Sediment Toxicity Test Approach – SSTTA)

La metodologia in oggetto conduce alla determinazione di standard di qualità fondati su informazioni desunte empiricamente da esami biologici condotti in laboratorio su organismi test sottoposti a ingenti concentrazioni di specifici contaminanti. Dai risultati dei saggi biologici vengono poi definiti i criteri di qualità dei sedimenti, in maniera analoga a come sono determinati i criteri di qualità delle acque a partire dai risultati di analisi tossicologiche sugli organismi acquatici (Cormack, 2001).

I sedimenti puliti sono additivati con alcune concentrazioni note di sostanze inquinanti (prese singolarmente o unite a comporre una miscela) allo scopo di stabilire direttamente e con elevata accuratezza definitive relazioni di causa-effetto tra le concentrazioni di specie chimiche inquinanti e la risposta biologica, ovvero gli effetti indotti sugli organismi bentonici (mortalità, riduzione nel tasso di crescita o riproduzione della popolazione bentonica, cambiamenti fisiologici degli individui, etc.). L'approccio SSTT è stato impiegato con successo su diversi tipi di sedimenti, generalmente per singoli contaminanti o loro miscele semplici, tra cui metalli, IPA, PCB, diossine e pesticidi clorurati (MacDonald, 1994). Di solito, i valori numerici per standard di qualità dei sedimenti dedotti col metodo SSTT sono derivati applicando un fattore di sicurezza all'effetto di livello inferiore registrato sulle specie bentoniche più sensibili.

Questo metodo risulta teoricamente applicabile per tutte le classi di composti e per la maggioranza delle tipologie di sedimenti; esso può tenere in conto fattori che si ritiene siano in grado di controllare la biodisponibilità delle sostanze inquinanti (come il Carbonio Organico Totale - TOC, o i solfuri volatili in acido cloridrico - AVS), restituendo precisi rapporti tra dosi di inquinanti e risposta biologica soprattutto per i composti tossici. In realtà, l'approccio SSTT è stato utilizzato per derivare valori di SQG soltanto per un numero limitato di sostanze e solo su alcune tipologie di organismi acquatici. Perciò il database esistente supporterebbe la derivazione di valori numerici per gli SQG solo per i contaminati testati. Sarebbero necessarie risorse economiche ingenti per espandere il database ed includervi risultati relativi a concentrazioni di sostanze che ci si aspetta possano riscontrarsi nei sedimenti (Lamberson e Swartz, 1992). La maggiore

limitazione del SSTT è insita comunque nell'impossibilità di riprodurre in laboratorio tutte le variabili presenti in un contesto reale.

Infine, l'approccio in esame costituisce un importante strumento di valutazione dell'applicabilità di linee guida derivate utilizzando altre metodologie; proprio per questa ragione i dati elaborati con questo approccio spesso confluiscono nella definizione di approcci combinati. I dati sviluppati con il metodo SSTT possono infatti essere utilizzati per esprimere un giudizio sull'applicabilità delle linee guida che sono state sviluppate usando differenti approcci basati sulla determinazione degli effetti biologici.

Approccio della concentrazione nell'acqua interstiziale (Porewater Effect Concentration – PEC)

Tramite questo metodo si fissano standard di qualità dei sedimenti avvalendosi dei risultati di test di tossicità, condotti su diverse specie (ad esempio larve o embrioni di molluschi o crostacei), dell'acqua interstiziale estratta dai sedimenti stessi (Ankley e Thomas, 1992). La scelta di utilizzare l'acqua interstiziale per la valutazione della tossicità dei sedimenti si basa su evidenze sperimentali che hanno mostrato una significativa correlazione sia tra la concentrazione dei contaminanti nell'acqua interstiziale e gli effetti tossici misurati per macroinvertebrati bentonici che vivono nei sedimenti, sia tra la tossicità dell'acqua interstiziale estratta e la concentrazione dei contaminanti nei sedimenti stessi (Carr, 1997).

Il metodo si basa su una procedura sequenziale che prevede l'estrazione dell'acqua interstiziale (che occupa tra il 20% ed il 50% del volume di un sedimento) dai campioni, l'esecuzione di test di tossicità sull'acqua estratta ed infine l'individuazione delle sostanze tossiche (Ankley e Thomas, 1992). Il database prodotto dagli studi di tossicità sull'acqua interstiziale di sedimenti prevalentemente marini o d'estuario è stato utilizzato per sviluppare una serie di SQG numerici detti PEC (concentrazioni di effetto dell'acqua interstiziale); al confronto dei valori di PEC con altri standard di qualità numerici derivati dall'applicazione di approcci differenti (in particolare approcci combinati) è emersa una significativa correlazione tra le due linee di SQG, indicando la potenziale validità dell'approccio dei test di tossicità dell'acqua interstiziale ad essere impiegato per condurre studi di valutazione sulla qualità dei sedimenti. Tale metodologia può essere adottata come tecnica di screening qualora non siano stati stabiliti valori di

riferimento o screening per i sedimenti, ed allo stesso tempo siano disponibili dati di tossicità relativi all'acqua interstiziale. Generalmente si riscontra una buona correlazione tra il grado di tossicità riscontrato nell'acqua interstiziale estratta dai sedimenti e la concentrazione degli inquinanti nei medesimi, con il vantaggio che gli effetti di tossicità risultano più pronunciati nei test di esposizione dell'acqua interstiziale che nella fase solida dei sedimenti.

Approccio dell'equilibrio di partizione (Equilibrium Partitioning Approach – EqPA)

L'approccio per la derivazione di valori numerici di standard di qualità dei sedimenti attraverso il metodo dell'Equilibrio di Partizione si basa sull'assunto che una specie contaminante non ionica e non polare presente nel sedimento si trova parte nell'acqua interstiziale, parte è assorbita dagli organismi bentonici e per il resto è legata al carbonio organico (U.S. EPA 2003) del sedimento medesimo. La frazione biodisponibile del contaminante presente nel sedimento causa effetti biologici ed è funzione della ripartizione della specie chimica fra sedimento, acqua interstiziale ed organismi bentonici. In condizioni di equilibrio, qualora sia nota la concentrazione di un agente contaminante in una delle fasi, risulta possibile calcolare la concentrazione del medesimo inquinante anche nei rimanenti comparti della matrice sedimento considerata nella sua globalità.

Le concentrazioni di specie chimiche organiche non polari nei sedimenti (esprese sulla base del carbonio organico) e nell'acqua interstiziale sono correlati ad effetti biologici sugli organismi che sono ospitati nei sedimenti stessi. I modelli di partizione sono in grado di relazionare le concentrazioni di inquinanti organici non ionici, valutate nei sedimenti sulla base del carbonio organico, alle concentrazioni delle stesse sostanze liberamente disciolte nell'acqua interstiziale.

Il metodo dell'equilibrio di partizione in sintesi ipotizza che:

- La ripartizione della specie chimica inquinante in esame tra il carbonio organico presente nel sedimento e l'acqua interstiziale sia all'equilibrio o pressoché all'equilibrio;

- La concentrazione della suddetta specie inquinante in una fase possa essere valutata attraverso l'utilizzo di opportuni coefficienti di partizione, unitamente alla concentrazione misurata nell'altra fase (nell'ipotesi che la concentrazione della sostanza liberamente disciolta nell'acqua interstiziale si possa misurare in modo accurato);
- Gli organismi bentonici sono sottoposti ad eguale esposizione alla contaminazione sia attraverso l'acqua interstiziale sia attraverso le altre fasi all'equilibrio: pertanto, gli effetti della contaminazione sugli organismi indotti dall'acqua interstiziale tramite il processo di respirazione possono considerarsi equivalenti a quelli prodotti dalla parte solida del sedimento attraverso l'ingestione, ovvero a quelli dovuti alla somma dei due processi contemporanei.

Gli standard di qualità dei sedimenti calcolati con il metodo EqP risultano facilmente applicabili, in quanto sono valori numerici relativi alla singola specie inquinante, relazionabili alla maggioranza dei sedimenti, che tengono in conto effetti biologici di tossicità e risultano protettivi nei confronti degli organismi acquatici.

Come precedentemente accennato, le SQG sono le concentrazioni delle singole specie chimiche che si ritiene possano essere predittive di effetti dell'inquinamento sul biota ma che allo stesso tempo lo proteggano. Tali concentrazioni devono essere applicabili per determinare il grado di inquinamento in una vasta gamma di sedimenti naturali di origine lacuale, fluviale o marino-costiero.

Usualmente, per i contaminanti inorganici le SQG valutate con l'approccio EqP sono espressi in μg di sostanza riscontrata sul peso di carbonio organico espresso in grammi; tali valori sono validi per sedimenti aventi una percentuale di carbonio organico maggiore o uguale allo 0,2% del peso secco del campione. La biodisponibilità dei contaminanti ad una determinata concentrazione nel sedimento spesso differisce da una tipologia di sedimento all'altra, e di conseguenza è necessario che la metodologia EqP tenga conto correttamente del fattore di biodisponibilità della specie chimica di interesse. Si è riscontrato che, per quel che concerne gli inquinanti non ionici non polari, la relazione tra concentrazione dell'inquinante e risposta biologica si può esprimere con sufficiente precisione considerando la concentrazione della sostanza nell'acqua interstiziale (μg di

sostanza/litri di acqua interstiziale) piuttosto che la sua concentrazione nel sedimento tal quale (μg di sostanza/grammi di sedimento). In pratica, l'esistenza di tale correlazione suggerisce che, se fosse possibile misurare la concentrazione della specie chimica inquinante nell'acqua interstiziale, o comunque predirne l'entità a partire dalla concentrazione totale della sostanza nel sedimento e dalle proprietà del sedimento, allora tale concentrazione potrebbe essere utilizzata per quantificare l'esposizione di un organismo all'inquinamento. Perciò, la conoscenza della ripartizione del contaminante fra la fase solida e la fase liquida nel sedimento è un requisito necessario per giungere alla quantificazione di valori numerici per gli SQG.

La valutazione dell'SQG secondo la presente metodologia avviene come descritto di seguito. Si consideri il termine **FCV**, acronimo per *Final Chronic Value* (espresso in $\mu\text{g/L}$) quale la concentrazione nell'acqua della specie chimica di interesse, e si definisca un coefficiente di partizione **K_p** (L/kg di sedimento) che è misura della distribuzione dell'inquinante fra l'acqua ed il sedimento. In particolare, la **FCV** esprime la concentrazione dell'inquinante protettiva nei confronti delle specie acquatiche. Allora il valore di riferimento valutato con il metodo dell'equilibrio di partizione è dato dalla seguente espressione analitica

$$SQG = K_p \cdot FCV$$

La concentrazione del contaminante nella colonna d'acqua, espressa come **FCV**, si assume corrispondente alla concentrazione del contaminante nell'acqua interstiziale in equilibrio con la matrice solida del sedimento. Tale ipotesi in generale non è verificata, ma porta comunque a scegliere un valore conservativo come indicatore della qualità dei sedimenti, considerando che la concentrazione dell'inquinante nell'acqua interstiziale sarà in generale maggiore di quella della colonna d'acqua (in funzione dell'idrodinamica del corpo idrico). L'utilità della precedente relazione è strettamente correlata alla possibilità di quantificare il coefficiente di partizione **K_p** . In tal senso, bisogna considerare altresì che la presenza di carbonio organico sembra controllare la biodisponibilità nei sedimenti delle specie chimiche inquinanti organiche non polari. La capacità del carbonio organico **OC** a legarsi con una determinata sostanza presente nei sedimenti è funzione della frazione **f_{oc}** di

carbonio organico su base ponderale che si rileva nel sedimento stesso attraverso un coefficiente K_{OC} . In ultima analisi, per i composti organici il coefficiente di partizione K_p si esprime come

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

Il valore numerico di K_{OC} non viene di solito misurato per via diretta, ma è legato ad un ulteriore coefficiente di partizione acqua-ottanolo, indicato nel seguito come K_{OW} : quest'ultimo è stato oggetto di numerose valutazioni quantitative sperimentali e può essere misurato in maniera molto accurata. Il coefficiente di partizione K_{OC} per una specifica sostanza chimica di natura organica può a sua volta stimarsi in diversi modi: si può procedere infatti attraverso sperimentazioni in cui si registra il suddetto coefficiente nelle sospensioni di particelle ovvero eseguire test di tossicità da cui derivare K_{OC} .

Come già accennato in precedenza, il coefficiente FCV che è presente nella formulazione analitica per la derivazione degli SQG sottintende la presenza di opportuni criteri di qualità per le acque (detti WQC – Water Quality Criteria) volti alla protezione degli organismi acquatici dall'inquinamento presente nella colonna d'acqua libera al di sopra del materiale sedimentato; di conseguenza, anche i corrispondenti SQG per i sedimenti sono valutati in modo da garantire protezione agli organismi bentonici da impatti ambientali significativi dovuti a specie chimiche presenti nei sedimenti stessi, e devono ritenersi calcolati solo per quei sedimenti che siano permanentemente inondati dall'acqua o che ne siano periodicamente lambiti per un tempo sufficiente a permettere lo sviluppo di comunità bentoniche (Di Toro et al. 1991). Gli SQG valutati come sopra non sono da considerarsi applicabili a suoli con organismi terrestri bagnati occasionalmente, né possono rispondere a problematiche di contaminazione in organismi di livelli trofici superiori rispetto al biota bentonico.

A supporto della validità del metodo EqP, si è visto poi che gli effetti biologici della contaminazione sul biota si relazionano più correttamente alla concentrazione dell'inquinante nell'acqua interstiziale piuttosto che alla sua concentrazione totale nel sedimento. Di Toro et al. (1991) hanno dimostrato che, per inquinanti organici non ionici non polari, la concentrazione tossica di questi composti nei sedimenti è simile per valore alle concentrazioni dell'acqua interstiziale in altri sedimenti dimostrati tossici verso gli organismi acquatici. Il metodo EqP è applicabile ad un vasto numero di sistemi

acquatici, in quanto indirettamente sono tenute in considerazione variabili ambientali sito-specifiche che controllano la biodisponibilità dei contaminanti (ad esempio TOC e AVS). Inoltre, la metodologia in oggetto necessita della conoscenza di criteri di qualità per le acque superficiali (WQC) e dei coefficienti di partizione acqua-sedimento per la singola specie. Gli SQG valutati con l'equilibrio di partizione non considerano esplicitamente possibili effetti di antagonismo, sinergia o additività dei contaminanti.

Il metodo dell'Equilibrio di Partizione è stato scelto dall'EPA per la determinazione di standard di qualità dei sedimenti in relazione a numerosi contaminanti organici non ionici, dopo essere stato utilizzato inizialmente negli Stati Uniti ed adottato successivamente in altre giurisdizioni (Canada, Ontario, Olanda). Pur tuttavia, il metodo EqP individuato dall'EPA non si applica a sostanze ioniche o polari per i quali i meccanismi di ripartizione sono più complessi e possono essere dovuti non soltanto ad interazioni col carbonio organico nei sedimenti ma anche ad altri meccanismi, come l'adsorbimento sulla frazione inorganica e legami ionici. Per i composti polari, dato che altri meccanismi di adsorbimento oltre all'interazione con il carbonio organico possono aumentare la frazione di sostanza sequestrata dalla matrice solida del sedimento, il metodo EqP tende a sovrastimare la quantità di sostanza biodisponibile e gli SQG determinati sono conservativi.

L'EPA ad oggi ha elaborato SQG con il metodo EqP per endrina e dieldrina (U.S. EPA 2003), che sono usati come pesticidi, per gli IPA (sia per miscele che per singole sostanze) e per miscele di sei metalli. Nell'ambito dell'approccio EqP, i valori dei coefficienti di ripartizione K_p pubblicati da diversi autori possono differire anche di un ordine di grandezza. Alcune sostanze presenti nei sedimenti, pur essendo non ioniche e non polari, potrebbero non risultare in equilibrio con l'acqua interstiziale ovvero legarsi completamente ai sedimenti e non partecipare alle reazioni di equilibrio con l'acqua interstiziale.

Approccio del contenuto dei solfuri volatili (Acid Volatile Sulphites Approach - AVSA)

L'applicazione del metodo dell'Equilibrio di Partizione a sostanze inorganiche, ed in particolare ai metalli, risulta notevolmente più complessa rispetto a quanto descritto nei paragrafi precedenti in relazione alla presenza di composti organici non ionici. La biodisponibilità di sostanze ioniche, quali sono i metalli, nei sedimenti è infatti influenzata da diversi fattori fisici, chimici e biologici. I metalli sono in grado di adsorbirsi sulla superficie delle particelle costituenti la matrice solida dei sedimenti, legarsi con carbonati e/o solfuri oltre che con il carbonio organico, o solubilizzarsi nell'acqua interstiziale. L'elevata complessità del processo di identificazione di approcci teorici per stimare la frazione biodisponibile di composti metallici e i loro effetti tossici sugli organismi bentonici fa sì che per i metalli siano stati individuati soltanto metodi teorici sito-specifici per stabilire standard di qualità.

In base a studi dell'EPA si è visto che il contenuto nei sedimenti di solfuri (detti *Acid Volatile Sulphites* – AVS) estraibili a freddo con acido cloridrico dalla matrice solida fornisce una stima sufficientemente attendibile della capacità dei sedimenti di legarsi con i metalli, rendendoli di fatto non biodisponibili per gli organismi acquatici. L'EPA ha quindi sviluppato linee guida per la scelta di criteri di qualità dei sedimenti sito-specifici per alcuni metalli (Cd, Pb, Ni, Zn, Cu e Ag) definendo un approccio basato sull'equilibrio di partizione, ottenuto correlando la biodisponibilità di queste sostanze ai contenuti di AVS e di metalli estratti simultaneamente dai sedimenti – SEM – misurati sperimentalmente.

Per rapporti molari SEM/AVS<1 si ipotizza che i metalli non producano effetti tossicologici avversi sugli organismi acquatici, dal momento che si assume che i composti metallici siano totalmente legati alla frazione di AVS dei sedimenti sotto forma di solfuri insolubili. Per valori del rapporto SEM/AVS>1 invece si assume che la concentrazione di metalli in forma biodisponibile nell'acqua interstiziale non sia trascurabile. Alla luce di quanto affermato, la presente metodologia può essere utilizzata (Di Toro et al. 1992) come strumento per valutare situazioni di nessun effetto (ovvero, per identificare i casi in cui si ha SEM/AVS<1) piuttosto che per determinare gli effetti

tossici. Studi di tossicità condotti in laboratorio (Di Toro et al. 1992) su anfipodi, oligocheti e lumache in sedimenti marini di acque interne, sia drogati che prelevati da siti contaminati, hanno evidenziato l'assenza di effetti tossici acuti (mortalità > 50%) per tutti gli organismi ed i campioni di sedimenti per i quali i rapporti molari SEM/AVS siano risultati inferiori all'unità. Per valori molari SEM/AVS maggiori invece le specie più sensibili hanno mostrato un incremento nel tasso di mortalità.

L'approccio AVS richiede la misura simultanea di tutti i metalli presenti nel sedimento, e mostra in genere la stessa affidabilità di altri approcci basati su dati di composizione chimica per la classificazione di un sedimento contaminato da metalli come tossico o non tossico. D'altra parte, se il contenuto di AVS nei sedimenti fosse molto basso, come ad esempio per sedimenti totalmente ossidati, l'utilizzo della presente metodologia potrebbe condurre a conclusioni errate. Infine, il metodo è stato finora sviluppato soltanto per alcuni metalli e non tiene in conto potenziali effetti di tossicità cronica riconducibile alla contaminazione da metalli.

Approccio del livello residuo nei tessuti (Tissue Residue Approach – TRA)

Questa metodologia, nota in letteratura anche come metodo dell'equilibrio di ripartizione del sistema biota-acqua-sedimento, determina la concentrazione tollerabile di specie chimiche contaminanti (come pesticidi, PCB, diossine) presenti nei sedimenti tenendo in conto fenomeni di bioaccumulo presenti lungo la catena alimentare (Cook et al. 1992). I sedimenti infatti rappresentano una fonte di potenziali contaminanti che tendono ad accumularsi nella catena alimentare acquatica ed in particolare nei tessuti adiposi degli organismi appartenenti ai livelli trofici superiori, dai pesci fino all'uomo. Si rende necessario però, a tale scopo, lo sviluppo di correlazioni tra le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti e le corrispondenti concentrazioni nel biota acquatico.

I livelli di concentrazione di determinate sostanze bioaccumulabili possono derivarsi da test di tossicità eseguiti per la determinazione di criteri di qualità per le acque del tipo *FCV*, da indagini sperimentali ovvero dal confronto con le linee guida relative al rischio della salute umana associato al consumo di organismi acquatici contaminanti. Il principale vantaggio dell'approccio TRA risiede nel fatto che, una volta che siano noti i

fattori di bioaccumulo delle specie chimiche nel biota, se ne possono desumere direttamente standard di qualità dei sedimenti per la protezione della salute umana o di quella fauna selvatica che si nutre di biota acquatico, in funzione della natura delle sostanze esaminate e della concentrazione massima considerata accettabile nei tessuti delle specie acquatiche.

Per la determinazione degli SQG, in primo luogo vengono selezionate le sostanze caratterizzate dalla tendenza ad accumularsi nella catena alimentare. Successivamente, per queste sostanze sono stabiliti valori numerici relativi ai livelli residui nei tessuti che risultano protettivi per la salute umana o per la fauna, detti TRG – Tissue Residue Guidelines. Si analizzano poi specifici fattori di bioaccumulo biota-sedimento, indicati come BAF, che possono essere derivati da dati di campo relativi alle concentrazioni dei contaminanti nei sedimenti e dalle corrispondenti concentrazioni misurate nei tessuti degli organismi acquatici. I valori di SQG vengono quindi direttamente calcolati per ogni sostanza a partire dai TRG e dai BAF (MacDonald, 1994) tramite la generica relazione

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

L'approccio TRA è stato utilizzato in numerose occasioni per sviluppare standard di qualità delle acque finalizzate alla protezione della salute umana (per DDT, PCB, mercurio): i valori di WQC protettivi per l'uomo sono espressi come

$$WQC = \frac{ADI}{0.033 \cdot BF}$$

in cui ADI è l'apporto giornaliero accettabile di una determinata sostanza per l'uomo, ricavato a sua volta da standard di qualità dell'acqua potabile, e BF è il fattore di bioaccumulo specifico per la sostanza in esame. Il coefficiente moltiplicativo 0.033 è rappresentativo dell'apporto medio giornaliero di pesce consumato. Per stabilire invece livelli di qualità delle acque per gli organismi acquatici si adotta la seguente relazione

$$WQC = \frac{A}{BF}$$

dove A rappresenta la concentrazione della specifica sostanza nei tessuti dei pesci in $\mu\text{g/kg}$ che sia protettiva per le specie ittiche. Usualmente, i BF vengono rapportati al contenuto di lipidi nei tessuti, rispettivamente al 3% e al 10% per la protezione della salute umana e della fauna ittica.

Sfortunatamente, in letteratura sono presenti esempi di valutazione dei livelli di contaminazione residua dei tessuti della fauna selvatica per poche sostanze contaminanti (soprattutto sostanze organiche non polari); il metodo può essere applicato prevalentemente per derivare valori di qualità dei sedimenti protettivi per organismi appartenenti a livelli trofici superiori e per la salute umana, più che per organismi bentonici, che sono per altro oggetto della maggioranza degli approcci empirici per la determinazione di SQG.

4.4 Approcci empirici

Approccio della Concentrazione del Livello di Screening (Screening Level Concentration Approach – SLCA)

La presente metodologia (Neff et al. 1986) si configura come un approccio basato su effetti biologici che si applica allo sviluppo di linee guida finalizzate prioritariamente alla protezione degli organismi bentonici. Esso è fondato sull'analisi di dati di campo relativa alle concentrazioni di determinate sostanze chimiche presenti nei sedimenti e alle distribuzioni degli individui di specie bentoniche invertebrate campionate in presenza dei sedimenti stessi a differenti livelli di contaminazione. Per ciascun composto analizzato è stabilito un valore definito quale concentrazione del livello di screening, detto appunto SLC, che rappresenta la più elevata concentrazione che può essere tollerata da una predefinita percentuale di una specie di organismi bentonici.

Più precisamente, il SLC è calcolato ricorrendo ad un database di informazioni inerente alle concentrazioni di specifici contaminanti nei sedimenti e la corrispondente presenza o assenza di organismi bentonici nei medesimi. Inizialmente, per ogni specie bentonica per le quali sia reso disponibile un adeguato ed esauriente insieme di dati, è stimato un livello di concentrazione di screening peculiare della singola specie

esaminata. Tale indice è indicato in letteratura come SSLC - *Species Screening Level Concentration* – e si determina rappresentando graficamente la distribuzione delle frequenze di concentrazione di un certo contaminante valutate su tutti quei siti in cui è presente la specie esaminata singolarmente (vedi figura 4.2, parte superiore). Il novantesimo percentile di questa distribuzione è preso come SSLC, per la determinazione del quale sono necessarie informazioni relative ad almeno dieci siti differenti in cui è stato effettuato il campionamento.

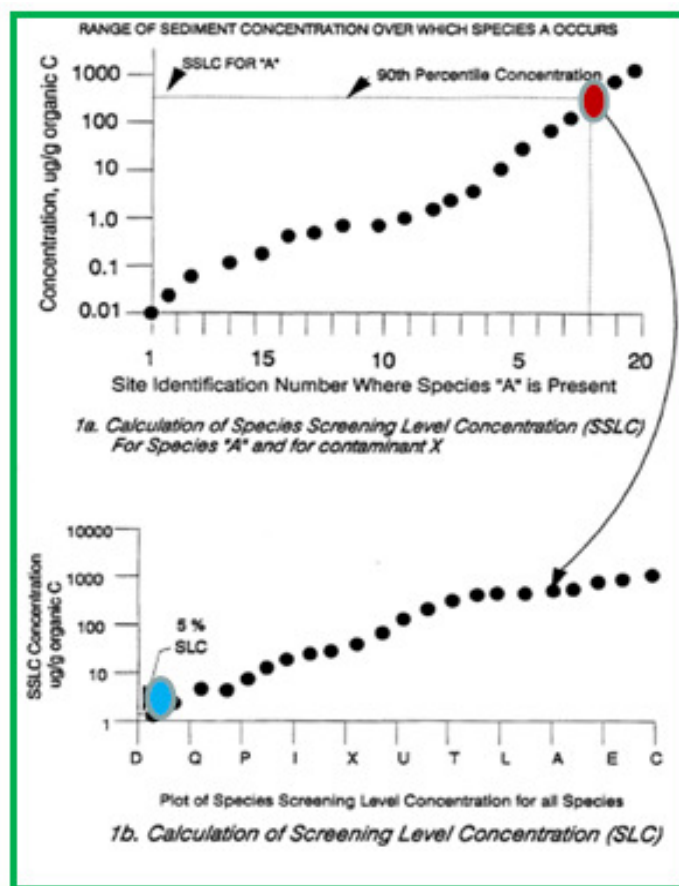


Figura 4.2: Rappresentazione del livello di concentrazione di screening per la singola specie A, detto SSLC (grafico superiore) e del livello di concentrazione di screening SLC (grafico inferiore), scelto un generico contaminante X presente nel sedimento (da Baciocchi et al. 2009).

Una volta che il procedimento sia stato ripetuto per le specie di organismi di interesse, sempre considerando le concentrazioni del medesimo contaminante, tutti gli indici SSLC ricavati vengono nuovamente rappresentati secondo una distribuzione delle frequenze per determinare la concentrazione dell'inquinante che può essere tollerata dal

95% delle specie coinvolte dall'inquinamento. Questa ultima concentrazione è il SLC e corrisponde al quinto percentile della distribuzione (figura 4.2, parte inferiore); se nei sedimenti è presente una concentrazione di una specie chimica tossica corrispondente al valore SLC, allora significa che viene garantita la sopravvivenza per il 95% delle specie presenti nel sedimento in esame.

Il metodo SLC può essere utilizzato, in virtù della versatilità che lo contraddistingue, per sviluppare linee guida inerenti a qualsiasi contaminante la cui concentrazione possa essere determinata analiticamente; pur tuttavia, esso assume in via semplificativa che la distribuzione degli organismi bentonici sia correlata principalmente al livello di contaminazione misurato nei sedimenti. Gli effetti scaturiti da altri fattori, come ad esempio eventuali specie chimiche non rilevabili, la composizione dell'habitat delle popolazioni bentoniche (granulometria dei sedimenti, velocità della corrente che lambisce i sedimenti, gradiente salino) e le interazioni interspecifiche, non sono esplicitamente considerati.

Non è possibile, tramite la metodologia SLC, stabilire un diretto collegamento di causa ed effetto fra un singolo inquinante ed il biota: dal momento infatti che raramente, nelle situazioni di campo, si ha a che fare con inquinanti isolati, gli effetti osservabili prodotti dall'inquinamento (traducibili nella presenza o assenza di una specie ma non nella manifestazione di effetti cronici di tossicità) sono ricondotti all'azione tossica di miscele di inquinanti globalmente presenti nei sedimenti (MacDonald, 1994). Per evitare che i livelli di SQG ricavati dal presente approccio risultino troppo influenzati dai valori di concentrazioni presi in esame per costruire il database e che quindi risultino eccessivamente conservativi o sotto-protettivi per gli organismi bentonici, l'utilizzo di un gran numero di dati di campo ad ampio intervallo di concentrazione risulta fondamentale.

Diversi standard di qualità dei sedimenti sono scaturiti dai risultati dell'applicazione del metodo SLC in indagini di campo: in Canada (Crane et al. 2000), nella Regione dell'Ontario, sono stati definiti un indice LEL - Lowest Effect Level (livello minimo di effetto) e un indice denominato SEL - Severe Effect Level (livello di effetto grave), che denotano rispettivamente le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti tollerate dal 95% e dal 5% degli organismi bentonici esaminati. A seguito di indagini sul fiume San Lorenzo sono stati formulati l'indice MET - Minimal Effect Threshold (soglia

minima di effetto) e l'indice TET – Toxic Effect Threshold (soglia di effetto tossico) inerenti le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti tollerate rispettivamente dall'85% e dal 10% del biota esaminato.

Approccio della Soglia degli effetti apparenti (Apparent Effects Threshold – AETA)

Il metodo AET è basato su correlazioni quantitative, di natura puramente statistica, fra le concentrazioni di contaminanti misurate nei sedimenti e gli effetti biologici corrispondenti osservati negli organismi bentonici. Fine ultimo di questo approccio è definire, per un singolo contaminante, la concentrazione al di sopra della quale sia possibile riscontrare sempre effetti biologici significativi sul benthos. Tale concentrazione è nota come *soglia di effetto apparente* – AET. Vengono considerati effetti biologici significativi la manifestazione di tossicità verso specie bentoniche o che vivono nella colonna d'acqua, i cambiamenti nella biodiversità di specie bentoniche invertebrate e le modificazioni indotte sulla struttura della comunità di invertebrati bentonici. La metodologia in esame è concettualmente simile al metodo SLC esaminato in precedenza, dal momento che entrambe fondano sulla relazione tra misure di concentrazione degli inquinanti e osservazione degli effetti biologici corrispondenti e non forniscono definitive relazioni di tipo causa-effetto tra contaminanti e organismi bentonici.

L'assunzione alla base di questa metodologia è che gli effetti biologici osservati per valori di concentrazione superiore all'AET sono da correlarsi alla concentrazione del contaminante esaminato, mentre per valori minori gli effetti osservati potrebbero essere relazionati ad altri contaminanti (Persaud et al. 1993). I valori AET sono espressi sulla base della concentrazione dei contaminanti normalizzata al peso secco del sedimento per i metalli, mentre per i contaminanti organici la concentrazione può essere normalizzata sia sul peso secco che sul carbonio organico totale (Crane et al. 2000).

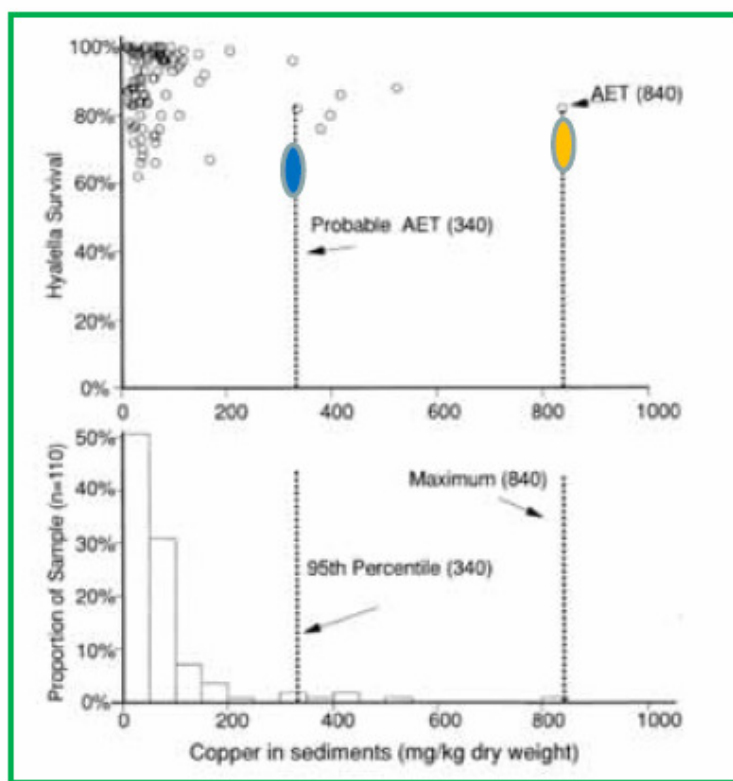


Figura 4.3: Esempio di derivazione degli indici AET e PAET per il rame da dati di test biologici (sopravvivenza di *Hyalella Azteca* a specifici valori di concentrazione, da Baciocchi et al. 2009).

La metodologia AET è stata ulteriormente sviluppata da Cubbage et al. (1997) per definire valori di probabile soglia di effetto apparente – PAET. Questo metodo fissa quale valore di riferimento non il massimo valore di concentrazione corrispondente alla sopravvivenza della specie (AET, appunto), ma il novantacinquesimo percentile della distribuzione dei dati di effetti biologici in funzione della concentrazione del contaminante specifico. Tale modifica permette di ridurre la probabilità di scegliere come AET un valore anomalo che porterebbe a sovrastimare la massima concentrazione di contaminante tollerato dalla specie. Allo stato attuale, database dettagliati per l'applicazione del metodo AET sono disponibili solo per pochi siti su cui il metodo è stato applicato per l'identificazione delle linee guida (Stati di Washington e California e varie località della Costa Atlantica negli USA). Come prevedibile, l'applicazione della presente metodologia ad altre aree, laddove non risultino disponibili dati, richiederebbe un estensivo programma di raccolta ed elaborazione delle informazioni. Si è riscontrato che il metodo AET per la determinazione diretta delle SQG tenderebbe in alcuni casi a sottostimare l'esposizione di alcune categorie

organismi alla contaminazione: ciò è proprio dovuto al fatto che l'AET definisce la massima concentrazione di specie contaminanti al di sopra della quale si riscontrano sempre effetti biologici su una particolare specie, e quindi tale valore potrebbe risultare sotto-protettivo per altre specie. Di contro, l'approccio AET rischia di sovrastimare il rischio di esposizione delle specie acquatiche quando vengono osservati effetti biologici negativi se un contaminante varia la propria concentrazione in modo consistente, ma in realtà sono altre sostanze le reali responsabili dell'effetto biologico osservato. Se in database sono considerati gli effetti biologici su più specie bentoniche, la meno sensibile di tutte sarà quella che determinerà il valore massimo di concentrazione tollerabile (e quindi l'AET) che potrebbe dunque risultare non protettivo per le specie bentoniche più sensibili.

4.5 Approcci combinati

Gli approcci combinati, denominati anche WOE – Weight of Evidence - poiché fondati su dati pesati in base alle evidenze sperimentali, inglobano più approcci metodologici tra quelli precedentemente descritti per definire gli standard di qualità dei sedimenti. Essi nascono come strumenti di valutazione informale delle caratteristiche chimiche di sedimenti costieri nell'ambito di un progetto del NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). In tale database ufficiale venivano per la prima volta fatti confluire dati provenienti dalle indagini e dal post-processing relativo a tre gruppi di metodi quali l'EqP, il SSTT e vari approcci empirici (tra cui AET ed SLC) ai quali era attribuito uno stesso peso (MacDonald, 1994) a prescindere dal metodo impiegato per derivarli.

I dati scaturiti dall'applicazione delle singole metodiche erano inizialmente vagliati in funzione della tipologia di effetto biologico esaminato e dal grado di corrispondenza tra i dati chimici e le risposte biologiche misurate. I risultati di indagine e elaborazione che non mostravano sufficiente correlazione chimico-biologica (assenza di effetti, gradienti trascurabili nel legame causa-effetto, discordanze, picchi di effetto), pur venendo ugualmente inseriti nel database, non erano considerati durante le successive elaborazioni. I dati corrispondenti a campioni non tossici venivano assunti quali livelli di fondo naturale da impiegare per confronto, mentre quelli per cui si registravano effetti biologici

significativi per elevate concentrazioni di specifiche sostanze erano selezionati e disposti in ordine crescente di concentrazione. Da queste distribuzioni di dati presenti nel database del NOAA sono stati selezionati, come si vedrà, diversi valori di SQG in funzione dello specifico approccio scelto.

A seguire, si presenta una descrizione dei più comuni approcci combinati.

Approccio dell'intervallo di effetto (Effects Range Approach - ERA)

La presente metodologia, nota propriamente in letteratura come Weight of Evidence - WOE - o approccio di Long e Morgan (1990), conduce alla determinazione di due valori di concentrazione di specie contaminanti, più propriamente detti *intervalli di concentrazione*, che sono da intendersi come concentrazioni di una determinata sostanza nei sedimenti a cui è associata una bassa o media probabilità di determinare effetti biologici avversi negli organismi bentonici. Questi indici non sono quindi da considerarsi come livelli di qualità assoluti a cui riferire criteri di classificazione dei sedimenti. I due valori di concentrazione suddetti, indicati come ER-L (Effect Range Low) ed ER-M (Effect Range Median) corrispondono rispettivamente al decimo e al cinquantesimo percentile della distribuzione di dati di concentrazione di uno specifico composto per i quali sono stati registrati effetti tossici sugli organismi bentonici.

Nel dettaglio, l'ER-L rappresenta il valore minimo di una soglia (*threshold value*) al di sotto della quale gli effetti biologici avversi sono ritenuti poco frequenti; l'ER-M è al contrario un valore di soglia oltre il quale sono considerati frequenti gli effetti biologici avversi. A titolo di esempio, si riporta il calcolo dei valori di ER-L ed ER-M per il fenantrene (vedi figura 4.4): i 53 valori di concentrazione di questa sostanza presente nei sedimenti che hanno fatto registrare effetti tossici sul biota sono stati riordinati in modo crescente, ed è stato individuato il decimo percentile (240 $\mu\text{g/Kg}$) ed il cinquantesimo percentile (1500 $\mu\text{g/Kg}$). I valori di ER-L ed ER-M sono utilizzati quali valori numerici per gli SQG.

Il database di riferimento del NOAA per la determinazione degli intervalli di effetto è stato nel corso degli anni migliorato ed ampliato con nuovi dati provenienti da campionamenti in siti del Nord America ed è denominato BEDS – Biological Effects

Database for Sediments. In ultima analisi, l'approccio ER può essere applicato utilizzando i dati esistenti in cui gli effetti biologici sono direttamente correlati a dati di concentrazione delle specie chimiche in esame.

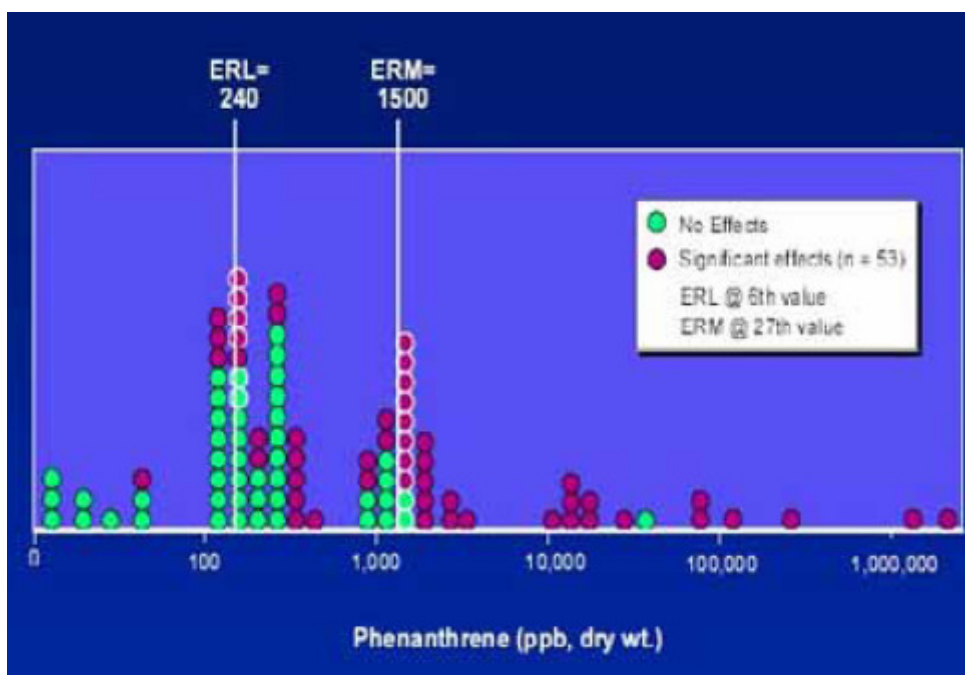


Figura 4.4: Stima di ER-L ed ER-M per il fenantrene, in cui i punti verdi e rossi indicano rispettivamente le concentrazioni della sostanza in sedimenti non tossici e tossici (da Baciocchi et al. 2009).

L'utilizzo di un database esteso, revisionato e migliorato nel tempo, unitamente all'impiego di parametri statistici, riduce il grado di incertezza nella determinazione degli SQG e non si ha bisogno di lavoro addizionale in laboratorio o sul campo. Ciò nonostante, l'approccio ER porta a valori di SQG per unità di peso secco del campione, non tenendo in conto potenziali effetti dovuti a fattori geochimici che potrebbero influenzare la biodisponibilità dei contaminanti. Inoltre, in molti casi i dati sono stati generati attraverso differenti procedure analitiche in numerosi laboratori, ed hanno riguardato specie e siti nel Nord America: pertanto, sono state combinate informazioni inerenti sedimenti di differente granulometria, composizione e tipologia, e ciò ha potuto causare errori involontari ed incogniti.

Gli autori del database, Long e Morgan, ritennero che gli intervalli di effetto ER-L ed ER-M fossero sufficientemente in grado di rappresentare adeguati valori numerici degli SQG nei sedimenti per i metalli e i PCB, ma non per pesticidi ed IPA.

Approccio del livello di effetto (Effects Level Approach - EL)

Il database originariamente creato da Long e Morgan (1990) per il NOAA è stato esteso dal Florida Department of Environmental Protection per dare luogo ad un nuovo approccio detto dei livelli di effetto – EL. Il nuovo database contiene, come il precedente, dati di caratterizzazione chimica dei sedimenti e degli effetti biologici derivati da test SSTT e studi di campo su molti siti del Nord America, con la differenza che, oltre a dati relativi a sedimenti classificati come tossici, sono stati inseriti al suo interno anche dati di sedimenti che non hanno fatto registrare effetti biologici avversi per gli organismi bentonici (i cosiddetti *no effects data*). Questi ultimi sono stati considerati poiché si è ritenuto che essi forniscano informazioni utili riguardo alle relazioni che legano l'esposizione ad una sostanza contaminante al corrispondente effetto biologico sul benthos (MacDonald, 1996). MacDonald (1994) ha inserito poi nel database dati relativi a siti meridionali degli USA, dal momento che si pensava esso fosse troppo orientato da dati provenienti dalla costa ovest e nord-est del paese.

Nella sua ultima versione, il database è stato usato per desumere due classi di SQG, dette livello soglia di effetto (TEL – *Threshold Effects Level*) e livello probabile di effetto (PEL- *Probable Effects Level*). Il primo indice TEL è calcolato come media geometrica del quindicesimo percentile dei dati di concentrazione di una determinata sostanza che hanno fatto registrare un effetto tossico sul biota e del cinquantesimo percentile dei dati che non hanno mostrato effetti tossici; l'indice PEL è invece definito come media geometrica * del

* La media geometrica semplice di n termini è definita come la radice n -esima del prodotto di tutti gli n valori. Nella sua determinazione, i valori piccoli contano più dei valori grandi. In particolare, è sufficiente la presenza di un unico valore nullo per rendere nulla la media. Essa è definita come segue

$$M_g = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i}$$

Il valore M_g è tale che, sostituito ai valori di x_i , lascia invariato il loro prodotto.

cinquantesimo percentile dei dati di concentrazione di una determinata sostanza con effetto tossico sul biota e del cinquantesimo percentile dei dati che non hanno mostrato effetti biologici avversi sugli organismi.

Si è ritenuto di preferire l'uso della media geometrica, anziché di quella aritmetica, per minimizzare l'effetto dovuto alla presenza di dati anomali e alla distribuzione dei valori e per scegliere un valor medio che rispecchia con più fedeltà la distribuzione media dei dati che non è di tipo normale.

In base a questi due parametri, perciò, si possono individuare tre intervalli di concentrazione:

- 1) Se la concentrazione è inferiore al TEL ci si trova nell'intervallo minimo di effetto, all'interno del quale si verificano raramente effetti dannosi;
- 2) Se la concentrazione è compresa fra TEL e PEL si ricade nell'intervallo possibile di effetto, nel quale c'è la possibilità che si verifichino degli effetti nocivi;
- 3) Se la concentrazione è superiore al PEL ci si trova nell'intervallo probabile di effetto, all'interno del quale si verificano frequentemente effetti biologici dannosi.

L'approccio EL è stato applicato a diversi database per derivare valori numerici di SQG per numerose tipologie di sedimenti, sia marini che di acque interne (ad esempio in Canada). MacDonald et al. (1996) hanno confrontato i valori di soglia minore di effetto derivati dall'applicazione di vari metodi, ovvero i valori di TEL, PAET, ERL e gli SQG dell'EPA ed hanno mostrato che generalmente i valori del TEL risultano più conservativi e più protettivi nei confronti degli organismi acquatici. L'indice PEL è relativo a valori che di solito sono considerati invece eccessivamente conservativi.

Long et al. (1998) hanno messo a confronto i due metodi combinati EL ed ER applicandoli ad un database costituito da informazioni provenienti da sondaggi su estuari fluviali lungo le coste dell'oceano Atlantico, Pacifico e Golfo del Messico; di essi è stata testata la capacità di predire su base statistica la tossicità o non tossicità di campioni, quantificando in particolare la frequenza con cui gli indici ER-L/ER-M e TEL/PEL classificano correttamente i campioni come tossici o non tossici.

A conclusione del capitolo, si fornisce un prospetto in forma tabellare riassuntivo delle metodologie teoriche, empiriche e combinate. Si precisa che il metodo del Consenso - CB, compreso nell'insieme degli approcci combinati finalizzati alla determinazione di standard di qualità dei sedimenti ed elaborato da MacDonald (2000), verrà illustrato nel dettaglio al capitolo seguente.

Metodo	SQG	Descrizione
Sediment Background Approach	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 allora non sono classificati come pericolosi (MacDonald 1994).
Equilibrium Partitioning	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. 1992).
Acid Volatile Sulfides	AVS	Vengono confrontati i solfuri acidi volatili (AVS) e i metalli estratti simultaneamente (SEM). Se la concentrazione molare dei SEM è inferiore a quella degli AVS allora il sedimento viene considerato non tossico per gli organismi bentonici (EPA 2000b)
Porewater Effect Concentration	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 (Carr 1997).
Apparent Effects Threshold	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. (EPA 1992)
Screening Level Concentration (SLC)	LEL/SEL	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. (Persaud 1993)
Spiked Sediment Toxicity Test	SSTT	Si stabilisce una relazione dose-risposta mettendo a contatto gli organismi con i sedimenti che sono stati contaminati con quantità note di sostanze chimiche o miscele (EPA 1992).
ER Method	ERL/ERM	I valori dell' intervallo inferiore di effetto (ERL) e dell'intervallo medio d'effetto (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 and Morgan 1990).
EL Method	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	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 2000)
Logistics Regression Method	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 avere una risposta tossica da un determinato campione (Field 1999).

Tabella 4.1: Sintesi dei principali metodi adottati nella definizione degli standard di qualità dei sedimenti (da Baciocchi et al. 2009).

CAPITOLO 5

Il Metodo del Consenso (Consensus Based - CB)

5.1 Caratteristiche principali

Come visto finora, gli standard di qualità dei sedimenti che sono in uso nel Nord America sono stati elaborati con differenti metodologie, selezionate dalle diverse giurisdizioni in base alla tipologia di recettore dell'inquinamento da considerare (organismi bentonici, fauna selvatica, esseri umani), al grado di protezione da conseguire, all'area geografica a cui applicarli ed infine all'obiettivo per cui vengono formulati (valori di screening, bonifica, identificazione di processi di bioaccumulo e tossicità).

Il metodo del Consenso – *Consensus Based*, elaborato da MacDonald et al. (2000), fa discendere valori numerici di standard di qualità dei sedimenti a partire da altri SQG precedentemente pubblicati e desunti attraverso i metodi, sia di natura teorica che empirica, elencati e descritti nel precedente capitolo. La derivazione di valori di SQG avviene attraverso una procedura sequenziale descritta in MacDonald et al. (2000) relativamente ai sedimenti di acque interne.

Durante la prima fase dello studio di MacDonald et al. (2000), sono stati raccolti e riordinati i valori numerici di SQG proposti da vari studi precedenti aventi come oggetto la determinazione di livelli di qualità di sedimenti delle acque interne. Successivamente i dati acquisiti, che appartengono a 28 differenti sostanze inquinanti, sono stati valutati criticamente per determinarne l'applicabilità al nuovo metodo. Essi sono stati considerati positivamente se le procedure di derivazione degli stessi, applicando i diversi metodi, sono comprensibili e nel caso in cui tali SQG forniscano una effettiva correlazione empirica fra le concentrazioni dei contaminanti riscontrate nei sedimenti e la manifestazioni di effetti biologici avversi sugli organismi bentonici.

Pertanto, valori numerici di SQG che siano semplici indicatori del fondo naturale, come quelli derivati dall'approccio SBA, non entrano a far parte del database poiché non includono effetti biologici. Inoltre gli autori considerano positivamente l'originalità della

metodologia utilizzata per desumere i valori numerici di SQG, a svantaggio della mera riproposizione o adattamento di metodiche elaborate in giurisdizioni diverse rispetto a quella dove il metodo è stato implementato. Dal momento che il metodo del consenso, come tutti gli altri approcci empirici e combinati, non tiene conto dei processi di bioaccumulo dei contaminanti negli organismi viventi, i dati inerenti a questi meccanismi non sono inclusi nel database.

I valori di SQG che soddisfanno i predetti criteri selettivi sono raggruppati in due classi di valori (vedi a titolo di esempio tabella 5.1) per ricavare i due distinti indici corrispondenti agli SQG basati sul consenso: si tratta nello specifico di una *concentrazione di effetto di soglia* (Threshold Effect Concentration – TEC) e di una *concentrazione di probabile effetto* (Probable Effect Concentration – PEC). Il valore di TEC rappresenta la concentrazione di uno specifico contaminante al di sotto del quale sono raramente attesi effetti negativi sugli organismi bentonici; nella sua elaborazione confluiscono, tra gli altri, gli indici TEL, ERL, MET e del metodo dell'Equilibrio di ripartizione discussi al precedente capitolo, ricavati in diversi studi aventi per oggetto sedimenti contaminati di acque interne del Nord America. Il PEC indica invece la concentrazione di una sostanza al di sopra della quale sono frequentemente o sempre attesi effetti biologici nocivi, ed è valutato attraverso gli indici PEL, ERM, TET e SEL.

Dopo aver effettuato la suddivisione in classi, i valori numerici dei TEC e PEC per le singole sostanze sono ricavati dalla media geometrica di tutti i valori classificati rispettivamente secondo la prima e seconda categoria di indici considerati, arrotondando i valori alla terza cifra decimale. Come visto precedentemente, la media geometrica, più della media aritmetica e della mediana, permette di dare una stima realistica degli SQG minimizzando l'influenza di valori estremi e di dati anomali. Suddetti valori di TEC e PEC sono stati computati per ogni sostanza inquinante per la quale risultino ad oggi disponibili in letteratura almeno tre o più valori di riferimento.

Type of SQG	Acronym	Approach	Description	Reference
<u>Threshold effect concentration SQGs</u>				
Lowest effect level	LEL	SLCA	Sediments are considered to be clean to marginally polluted. No effects on the majority of sediment-dwelling organisms are expected below this concentration.	Persaud <i>et al.</i> (1993)
Threshold effect level	TEL	WEA	Represents the concentration below which adverse effects are expected to occur only rarely.	Smith <i>et al.</i> (1996)
Effect range—low	ERL	WEA	Represents the chemical concentration below which adverse effects would be rarely observed.	Long and Morgan (1991)
Threshold effect level for <i>Hyalieila azteca</i> in 28-day tests	TEL-HA28	WEA	Represents the concentration below which adverse effects on survival or growth of the amphipod <i>Hyalieila azteca</i> are expected to occur only rarely (in 28-day tests).	US EPA (1996a); Ingersoll <i>et al.</i> (1996)
Minimal effect threshold	MET	SLCA	Sediments are considered to be clean to marginally polluted. No effects on the majority of sediment-dwelling organisms are expected below this concentration.	EC and MENVIQ (1992)
Chronic equilibrium partitioning threshold	SQAL	EqPA	Represents the concentration in sediments that is predicted to be associated with concentrations in the interstitial water below a chronic water quality criterion. Adverse effects on sediment-dwelling organisms are predicted to occur only rarely below this concentration.	Bolton <i>et al.</i> (1985); Zarba (1992); US EPA (1997a)
<u>Probable effect concentration SQGs</u>				
Severe effect level	SEL	SLCA	Sediments are considered to be heavily polluted. Adverse effects on the majority of sediment-dwelling organisms are expected when this concentration is exceeded.	Persaud <i>et al.</i> (1993)
Probable effect level	PEL	WEA	Represents the concentration above which adverse effects are expected to occur frequently.	Smith <i>et al.</i> (1996)
Effect range—median	ERM	WEA	Represents the chemical concentration above which adverse effects would frequently occur.	Long and Morgan (1991)
Probable effect level for <i>Hyalieila azteca</i> in 28-day tests	PEL-HA28	WEA	Represents the concentration above which adverse effects on survival or growth of the amphipod <i>Hyalieila azteca</i> are expected to occur frequently (in 28-day tests).	US EPA (1996a); Ingersoll <i>et al.</i> (1996)
Toxic effect threshold	TET	SLCA	Sediments are considered to be heavily polluted. Adverse effects on sediment-dwelling organisms are expected when this concentration is exceeded.	EC and MENVIQ (1992)

Tabella 5.1: Descrizione dei metodi per la derivazione degli SQG i cui risultati sono confluiti nel calcolo di TEC e PEC col metodo del Consenso (da MacDonald et al. 2000).

Il metodo del consenso è stato adoperato per derivare valori numerici di SQG di un vasto numero di sostanze contaminanti e tipologie di sedimenti, sia marini che di acque interne, considerati affidabili poiché costituiscono una sintesi di valori già esistenti riportati da studi scientifici e tengono conto degli effetti della compresenza di miscele di contaminanti nei sedimenti. Ad esempio, Swartz (1999) ha derivato valori di SQG basati sul consenso di

IPA per sedimenti marini mentre MacDonald et al. (2000) ha fornito valori numerici di SQG basati sul consenso per molti metalli, IPA, PCB ed alcuni pesticidi per sedimenti di acque interne.

	Threshold Effect Concentrations						Consensus- Based TEC
Substance	TEL	LEL	MET	ERL	TEL-HA28	SQAL	
Metals (in mg/kg DW)							
Arsenic	5.9	6	7	33	11	NG	9.79
Cadmium	0.596	0.6	0.9	5	0.58	NG	0.99
Chromium	37.3	26	55	80	36	NG	43.4
Copper	35.7	16	28	70	28	NG	31.6
Lead	35	31	42	35	37	NG	35.8
Mercury	0.174	0.2	0.2	0.15	NG	NG	0.18
Nickel	18	16	35	30	20	NG	22.7
Zinc	123	120	150	120	98	NG	121
Polycyclic aromatic hydrocarbons (in µg/kg DW)							
Anthracene	NG	220	NG	85	10	NG	57.2
Fluorene	NG	190	NG	35	10	540	77.4
Naphthalene	NG	NG	400	340	15	470	176
Phenanthrene	41.9	560	400	225	19	1,800	204
Benz[a]anthracene	31.7	320	400	230	16	NG	108
Benzo(a)pyrene	31.9	370	500	400	32	NG	150
Chrysene	57.1	340	600	400	27	NG	166
Dibenz[a,h]anthracene	NG	60	NG	60	10	NG	33.0
Fluoranthene	111	750	600	600	31	6,200	423
Pyrene	53	490	700	350	44	NG	195
Total PAHs	NG	4,000	NG	4,000	260	NG	1,610
Polychlorinated biphenyls (in µg/kg DW)							
Total PCBs	34.1	70	200	50	32	NG	59.8
Organochlorine pesticides (in µg/kg DW)							
Chlordane	4.5	7	7	0.5	NG	NG	3.24
Dieldrin	2.85	2	2	0.02	NG	110	1.90
Sum DDD	3.54	8	10	2	NG	NG	4.88
Sum DDE	1.42	5	7	2	NG	NG	3.16
Sum DDT	NG	8	9	1	NG	NG	4.16
Total DDTs	7	7	NG	3	NG	NG	5.28
Endrin	2.67	3	8	0.02	NG	42	2.22
Heptachlor epoxide	0.6	5	5	NG	NG	NG	2.47
Lindane (gamma-BHC)	0.94	3	3	NG	NG	3.7	2.37

TEL = Threshold effect level; dry weight (Smith *et al.* 1996)

LEL = Lowest effect level, dry weight (Persaud *et al.* 1993)

MET = Minimal effect threshold; dry weight (EC and MENVIQ 1992)

ERL = Effect range low; dry weight (Long and Morgan 1991)

TEL-HA28 = Threshold effect level for *Hyalella azteca*; 28 day test; dry weight (US EPA 1996a)

SQAL = Sediment quality advisory levels; dry weight at 1% OC (US EPA 1997a)

NG = No guideline

Tabella 5.2: Sintesi degli SQG ricavati con diversi metodi che confluiscono nella determinazione dell'indice TEC calcolato col metodo del consenso (da MacDonald et al. 2000).

Il lavoro di Swartz (1999) in particolare propone proprio il Metodo del Consenso quale approccio risolutivo per la determinazione di standard di qualità numerici per i sedimenti contaminati da miscele di IPA e per il contestuale superamento del cosiddetto “*paradosso delle miscele*”; in base a tale assunto, qualsiasi SQG ricavato con approcci teorici o empirici per uno specifico IPA sottostimerebbe gli effetti ecologici della contaminazione,

dal momento che essi derivano comunque dalla presenza di una miscela di IPA. Secondo l'autore, l'indice TEC basato sul consenso è quello di maggiore utilità, poiché in genere le miscele di IPA causano effetti avversi sugli organismi anche a concentrazioni minori del TEC. Le eventuali incertezze del metodo ruotano intorno alla limitata estensione del database (13 IPA), alla possibile fotoattivazione che influisce sulla tossicità degli IPA, ed infine si relazionano al fatto che l'analisi chimica del sedimento potrebbe sovrastimare la biodisponibilità nei sedimenti che contengono frazioni di IPA inerti. Swartz (1999) giunse alla conclusione che l'uso degli indici TEC e PEC per le miscele di IPA offre realmente una sintesi unificativa di altre tipologie di linee guida e considera simultaneamente la biodisponibilità dei contaminanti, il rapporto causa-effetto tra contaminazione ed effetti biologici avversi e la presenza di IPA come miscela piuttosto che come inquinanti singoli.

5.2 I risultati di MacDonald et al. (2000)

Il lavoro di MacDonald et al. (2000) ha condotto, attraverso la procedura precedentemente descritta, alla determinazione di valori numerici di SQG CB - *Consensus based* - per 28 specie chimiche inquinanti, tra le quali figurano 8 metalli, 10 IPA (sia singole sostanze che miscele) e 9 pesticidi organoclorurati.

Nessuno dei valori di SQG CB, sia TEC che PEC, è stato ottenuto utilizzando dati relativi a contaminazione di sedimenti marini; tuttavia, gli indici ER-L e ER-M, confluiti in TEC e PEC rispettivamente, provengono da valutazioni di dati sulla contaminazione di sedimenti sia marini che di acque interne in analogia a quanto eseguito anche in passato per la loro iniziale determinazione nel lavoro di Long e Morgan (1990). In tabella 5.2 sono consultabili i valori dell'indice TEC per le diverse specie chimiche inquinanti considerate. I valori dei PEC sono infine inclusi in tabella 5.3.

	Probable Effect Concentrations					Consensus- Based PEC
Substance	PEL	SEL	TET	ERM	PEL-HA28	
Metals (in mg/kg DW)						
Arsenic	17	33	17	85	48	33.0
Cadmium	3.53	10	3	9	3.2	4.98
Chromium	90	110	100	145	120	111
Copper	197	110	86	390	100	149
Lead	91.3	250	170	110	82	128
Mercury	0.486	2	1	1.3	NG	1.06
Nickel	36	75	61	50	33	48.6
Zinc	315	820	540	270	540	459
Polycyclic aromatic hydrocarbons (in µg/kg DW)						
Anthracene	NG	3,700	NG	960	170	845
Fluorene	NG	1,600	NG	640	150	536
Naphthalene	NG	NG	600	2,100	140	561
Phenanthrene	515	9,500	800	1,380	410	1,170
Benz[a]anthracene	385	14,800	500	1,600	280	1,050
Benzo(a)pyrene	782	14,400	700	2,500	320	1,450
Chrysene	862	4,600	800	2,800	410	1,290
Fluoranthene	2,355	10,200	2,000	3,600	320	2,230
Pyrene	875	8,500	1,000	2,200	490	1,520
Total PAHs	NG	100,000	NG	35,000	3,400	22,800
Polychlorinated biphenyls (in µg/kg DW)						
Total PCBs	277	5,300	1,000	400	240	676
Organochlorine pesticides (in µg/kg DW)						
Chlordane	8.9	60	30	6	NG	17.6
Dieldrin	6.67	910	300	8	NG	61.8
Sum DDD	8.51	60	60	20	NG	28.0
Sum DDE	6.75	190	50	15	NG	31.3
Sum DDT	NG	710	50	7	NG	62.9
Total DDTs	4,450	120	NG	350	NG	572
Endrin	62.4	1,300	500	45	NG	207
Heptachlor Epoxide	2.74	50	30	NG	NG	16.0
Lindane (gamma-BHC)	1.38	10	9	NG	NG	4.99

PEL = Probable effect level; dry weight (Smith *et al.* 1996)

SEL = Severe effect level, dry weight (Persaud *et al.* 1993)

TET = Toxic effect threshold; dry weight (EC and MENVIQ 1992)

ERM = Effect range median; dry weight (Long and Morgan 1991)

PEL-HA28 = Probable effect level for *Hyalella azteca*; 28-day test; dry weight (US EPA 1996a)

NG = No guideline

Tabella 5.3: Sintesi degli SQG ricavati con diversi metodi che confluiscono nella determinazione dell'indice PEC calcolato col metodo del consenso (da MacDonald et al. 2000).

Gli autori hanno in seguito valutato la capacità degli SQG CB di predire correttamente il probabile manifestarsi di effetti tossici sugli organismi a causa della contaminazione dei sedimenti; si visto che in generale gli SQG CB costituiscono un buon punto di partenza per stimare l'assenza di un contaminante nei sedimenti di acque interne provenienti da numerose località del Nord America, con efficienza compresa tra il 92% e il 100% per gli IPA e dell'82% per i PCB totali. Si è rilevato inoltre che i valori dei PEC sono generalmente confrontabili con i valori di SQG ottenuti dall'applicazione del metodo EqP. Gli SQG ricavati con il metodo del consenso si configurano quindi quale strumenti di sintesi degli SQG esistenti, essendo essi in grado di riflettere il rapporto di causa-effetto tra contaminazione ed effetti registrati sugli organismi acquatici; come tali, gli SQG CB

possono essere utilizzati per identificare *hot spots* nella contaminazione dei sedimenti, determinare la potenziale estensione spaziale della contaminazione e fornire una valutazione per una futura riqualificazione dei siti contaminati.

Pur tuttavia, i valori numerici di standard di qualità ricavati attraverso il metodo del consenso prendono vita dall'elaborazione statistica di dati derivanti dal campionamento di sedimenti contaminati e dai corrispondenti studi di tossicità sul benthos e sono volti esclusivamente a garantire nella maniera più efficace e cautelativa possibile la sopravvivenza degli organismi acquatici. La tutela della salute umana non è posta come diretto obiettivo dell'applicazione del metodo del Consenso, e d'altra parte, operando sintesi statistiche sui database disponibili non è possibile desumere indicazioni utili al suddetto scopo, poiché gli studi analitici e statistici di tossicità inerenti agli effetti della contaminazione sugli organismi acquatici appaiono fortemente inadeguati a rappresentare l'evolversi della contaminazione e l'eventuale accumulo di contaminanti ai più elevati livelli della catena trofica, passando dagli organismi acquatici fino ad arrivare all'uomo. La capacità di supplire alle suddette applicazioni può essere raggiunta con il metodo del Consenso solo se quest'ultimo viene adoperato in unione a studi sul bioaccumulo, il cui contributo non è, come già dichiarato, incluso nel metodo del consenso, o tramite altri studi di caratterizzazione qualitativa del sedimento.

E' fondamentale quindi utilizzare gli SQG CB in unione con SQG basati sul bioaccumulo o sull'approccio TRA, o unitamente a test di biomagnificazione, per poter valutare con completezza i potenziali effetti di contaminazione sull'ambiente.

CAPITOLO 6

Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati analizzati i metodi per ottenere valori di standard di qualità dei sedimenti (SQG) contaminati nelle acque interne. Tali approcci, ricavati con opportune procedure statistiche o analitiche applicate a dati provenienti da campagne di indagini svolte in molti siti diversi, restituiscono valori di SQG sito-generici che sono finalizzati, nella maggior parte dei casi esaminati in letteratura, alla protezione della vita acquatica. In particolare, i valori degli SQG per ogni specifica sostanza contaminante o per famiglie di esse sono fatti derivare dall'adeguata elaborazione di informazioni disponibili sull'aspetto tossicologico degli effetti biologici avversi che globalmente danneggiano gli organismi acquatici a contatto con il sedimento, l'acqua interstiziale o l'acqua libera.

Le metodologie illustrate nei precedenti capitoli sono state elaborate da agenzie per la protezione ambientale negli Stati Uniti, ed in seguito adattate a realtà ambientali di altri paesi extraeuropei (Canada, Australia) allo scopo di elaborare proprie metodiche per l'indicazione di standard di qualità. In considerazione degli esigui riferimenti attualmente presenti nella normativa italiana ed europea sulla tematica dei sedimenti contaminati, le esperienze maturate negli stati extra-europei rivestono un ruolo fondamentale nell'elaborazione di linee guida specifiche per la determinazione dei livelli di contaminazione nei sedimenti e fungono da strumento decisionale dei più efficaci provvedimenti da attuare per la loro bonifica.

Approcci puramente teorici, basati su correlazioni matematiche fra le concentrazioni di inquinanti nei sedimenti alle concentrazioni delle medesime sostanze nell'acqua interstiziale, ed approcci empirici, che al contrario forniscono correlazioni tra dati di concentrazioni chimiche di contaminanti nei sedimenti ed i corrispondenti effetti biologici provocati sugli organismi bentonici, sono stati di recente uniti in approcci combinati. Questi ultimi metodi, fra i quali si annovera il Metodo del Consenso, conducono alla elaborazione statistica di due distinti indici (valutati come media geometrica di serie di valori di SQG ottenuti con le metodologie teoriche ed empiriche) che

sono misura della probabilità: al di sotto del minore dei due indici calcolati sono raramente attesi effetti negativi sugli organismi bentonici, mentre al di sopra del maggiore sono frequentemente o sempre attesi effetti biologici nocivi (MacDonald et al. 2000).

Pur ponendosi quale sintesi di dati derivanti dal campionamento di sedimenti contaminati e dai corrispondenti studi di tossicità sul benthos, gli approcci empirici, e quindi anche il Metodo del Consenso, sono volti esclusivamente a garantire la sopravvivenza degli organismi acquatici e non hanno come obiettivo la tutela della salute umana. Gli studi analitici e statistici di tossicità inerenti agli effetti della contaminazione sugli organismi acquatici appaiono in tal senso insufficienti a rappresentare l'evolversi della contaminazione ai più elevati livelli della catena trofica, passando dagli organismi acquatici all'uomo. Studi sul bioaccumulo e sulla biomagnificazione delle sostanze contaminanti, da abbinare ai metodi statistici di consolidato utilizzo e comprovata efficacia, potrebbero permettere di elaborare standard di qualità per i sedimenti contaminati capaci di garantire un adeguato livello di protezione per l'uomo oltre che per le specie acquatiche.

Bibliografia

- **G. T. Ankley e N. Thomas**, *Interstitial Water Toxicity identification evaluation. Sediment classification methods compendium. Chapter 5* – EPA 823-R-92-006, preparato da U.S.EPA Office of Water, Washington DC (1992).
- **G. T. Ankley, D. M. Di Toro, J. H. Hansen e W. J. Berry**, Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals - Environmental Toxicology and Chemistry (1996), Volume 15, n°12, pages 2056-2066.
- **APAT – Agenzia per la Protezione dell’Ambiente ed i Servizi Tecnici**, *Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati* – Manuali e linee guida 43/2006.
- **R. Baciocchi, D. Zingaretti e G. Costa**, *Standard di qualità di sedimenti fluviali lacuali. Criteri e Proposta - Fase 1: Quadro normativo di riferimento per i sedimenti di acque interne*, Dipartimento di Ingegneria Civile – Università degli studi di Roma Tor Vergata (2009).
- **R. Baciocchi, D. Zingaretti e G. Costa**, *Standard di qualità di sedimenti fluviali lacuali. Criteri e Proposta - Fase 2: Studio delle metodologie per la valutazione degli standard di qualità*, Dipartimento di Ingegneria Civile – Università degli studi di Roma Tor Vergata (2009).
- **R. S. Carr**, *Marine and estuarine sediment quality assessment studies* – Proceeding of the U.S. Geological Survey (USGS) sediment workshop, February 4-7 (1997).
- **P. M. Cook, A. R. Carlson e H. Lee**, *Tissue Residue Approach. Sediment classification methods compendium, Chapter 7* – EPA 823-R-92-006, preparato da U.S.EPA Office of Water, Washington DC (1992).
- **R. Cormack**, *Sediment Quality Guideline Options for the State of Alaska* – preparato per Alaska Department of Environmental Conservation (2001).
- **J. L. Crane, D. D. MacDonald, C. G. Ingersoll, D. E. Smorong, R. A. Lindskoog, C. G. Severn, T. A. Berger e L. J. Field**, *Development of a framework for evaluating numerical sediment quality targets and sediment contamination in the St. Louis River area of concern* – EPA 905-R-00-008 (2000).
- **J. Cabbage, D. Batts e Briedenbach**, *Creation and analysis of freshwater sediment quality values for Washington State* – Environmental Investigations and Laboratory Services program. Washington Department of Ecology, Olympia, Washington, USA (1997).
- **D. M. Di Toro, C. S. Zarba, D. J. Hansen, W. J. Berry, R. C. Swartz, C. E. Cowan, S. P. Pavlou, H. E. Allen and P. R. Paquin**, *Technical basis for establishing sediment*

quality criteria for non-ionic organic chemicals using equilibrium partitioning – Environmental Toxicology and Chemistry (1991), Volume 10 pages 1541-1583.

- **C. G. Ingersoll, N. Kemble, D. M. MacDonald e N. Wang**, *Prediction of Sediment toxicity using Consensus-Based Sediment Quality Guidelines* – Proceedings of the Seventh Federal Interagency Sedimentation Conference, March 25-29 (2001).

- **J. O. Lamberson e R. C. Swartz**, *Spiked-Sediment Toxicity Test Approach. Sediment classification methods compendium, Chapter 4* - EPA 823-R-92-006, preparato da U.S.EPA Office of Water, Washington DC (1992).

- **E. R. Long, L. J. Field and D. D. MacDonald**, *Predicting Toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines* - Toxicology and Chemistry (1998), Volume 17, n°4, pages 714-727.

- **E. R. Long e L. G. Morgan**, *The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program*, NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration (1990).

- **D.J. McCauley, G.M. DeGraeve e T.K.Linton**, *Sediment Quality Guidelines and assessment: overview and research needs* – Environmental Science & Policy (2000), Volume 3 pages 133-144.

- **D. D. MacDonald**, *Development of an Approach to assessing sediment quality guidelines for Florida coastal waters* – Ecotoxicology (1994), Volume 5 pages 253-278.

- **D. D. MacDonald, R. S. Carr, F. D. Calder, E. R. Long e C. G. Ingersoll**, *Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters* – Ecotoxicology, Volume 5 pages 253-278.

- **D. D. MacDonald, C.G. Ingersoll and T.A. Berger**, *Development and Evaluation of Consensus-based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems* – Archives of Environmental Contamination and Toxicology (2000), Volume 39 pages 20-31.

- **R.A. Milstead**, *Chapter 3: An evaluation of existing approaches to developing numerical Sediment Quality Guidelines.*

- **J. M. Neff, D. J. Bean, B. W. Cornaby, R. M. Vaga, T. C. Gulbransen e J. A. Scalon**, *Sediment Quality Criteria methodology validation: Calculation of Screening Level Concentrations from field data* – preparato per USEPA Region 5, Washington DC, USA (1986).

- **D. Persaud, R. Jaagumagi e A. Hayton**, *Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario* – Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Canada (1993).

- **R. C. Swartz**, *Consensus Sediment Quality Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures* – Environmental Toxicology and Chemistry (1999), Volume 4 pages 780-787.
- **S.L. Smith e D.D MacDonald**, *Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* - (1999).
- **United States Environmental Protection Agency**, *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Dieldrin* - (2003).
- **United States Environmental Protection Agency**, *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Endrin* - (2003).
- **Direttiva Europea 2000/60/CE**, “Istituzione di un quadro per l’azione comunitaria in materia di acque”.
- **Direttiva Europea 2008/105/CE**, ”Standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/15/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della Direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio”.
- **Decreto Legislativo 152/2006**, “Norme in materia ambientale”.
- **Decreto Legislativo 4/2008**, “Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale”.
- **Decreto del Ministero dell’Ambiente n°56 del 14 Aprile 2009**, “Regolamento recante criteri tecnici per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n°152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell’articolo 75 comma 3 del decreto legislativo medesimo”.