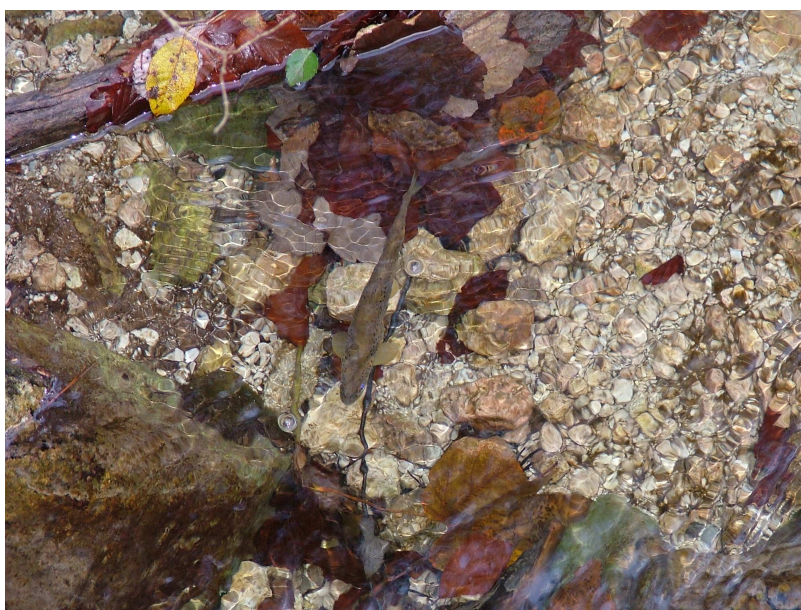


STANDARD DI QUALITÀ DEI SEDIMENTI NELLE ACQUE INTERNE: APPROCCIO DEI COEFFICIENTI DI PARTIZIONE



Dr.ssa Ernestina Lattanzi

Dott. Ing. Elisa Colangeli

Tutor: Ing. Angelo Felli

Sessione Stage Anno 2009

Data	Firma Stagisti	Firma Tutor	Firma Responsabile Servizio

ABSTRACT

Sediment quality standard in internal water: Coefficients Partitioning Approach

In the aquatic environment contaminants can partition into dissolved or particle-bound phase, depending on their physico-chemical characteristics. Pollutants with low solubility and high particle affinity will settle with particles and accumulate at the sediments surface.

Once they are stored in the sediment, contaminants still represent a potential harm for the ecosystem because benthic organisms can absorb and transmit them to higher trophic levels through bioaccumulation and biomagnifications.

Partition coefficients can provide contaminants distribution between several environment compartments: the carbon partition coefficients (K_{OC}) describes the affinity of non polar matter with soil, sediments and particles while the octanol-water partition coefficient (K_{OW}) is related to the effects of pollutant on biota.

In this study the partitioning approach is illustrated and its role to calculate sediment EQS (environmental quality standard) from water EQS is discussed.

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE.....	3
2. I SEDIMENTI CONTAMINATI.....	4
3. QUADRO NORMATIVO.....	7
3.1 Quadro Normativo Nazionale	7
3.2 Quadro Normativo Europeo.....	9
3.3 Quadro Normativo Internazionale.....	11
4. Metodologie per la determinazione degli Standard di Qualità nei sedimenti.....	12
5. APPROCCIO DELL'EQUILIBRIO DI PARTIZIONE.....	14
5.1 VANTAGGI e LIMITI DELL'APPROCCIO EqP.....	19
5.2 ALTRE METODOLOGIE PER LA STIMA DEI SGQ.....	20
5.2.1 Approccio del contenuto di solfuri volatili (AVS).....	20
5.2.2 Approccio del livello residuo nei tessuti (TRA).....	21
6. EqPA e PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS).....	23
6.1 MODELLI ed ANALISI dei DATI SIMULATI.....	26
7. CONCLUSIONI.....	32
BIBLIOGRAFIA.....	34

1. INTRODUZIONE

Il termine “sedimenti” indica tutti i materiali solidi quali terreno, sabbia, materia organica o minerali che si depositano sul fondo di un generico corpo idrico. Su di essi possono adsorbirsi materiali tossici o pericolosi tanto da costituire un pericolo per la salute umana e l’ambiente.

I contaminanti presenti nei sedimenti hanno origine da sorgenti antropogeniche o da sorgenti naturali (molti metalli ed alcuni residui organici).

Le sorgenti naturali sono identificate con le eruzioni vulcaniche, gli incendi boschivi, la biosintesi effettuata dalle piante o dai batteri, cioè tutti quei fenomeni per i quali è possibile escludere l’intervento o l’azione antropica e che tuttavia possono indurre, per alcuni siti, livelli di contaminazione superiore ai livelli comunemente accettati.

Le sorgenti artificiali, invece, sono rappresentate da tutte le attività che producono e/o usano sostanze tossiche o nocive e che in ogni caso modificano l’ecosistema nel quale vengono rilasciate. Le sostanze chimiche di origine antropogenica possono entrare nell’ambiente acquatico attraverso fonti puntiformi, quali uno scarico industriale o civile, o da fonti diffuse, quali il dilavamento, l’erosione di terreni agricoli trattati con pesticidi e deposizione atmosferica.

Una volta immesse in un corpo idrico, il comportamento, la distribuzione, il destino, la degradazione delle sostanze chimiche nell’ambiente dipenderanno sia dalle loro specifiche caratteristiche fisico-chimiche che da quelle del sistema acqua/sedimento ricevente, che determineranno in ultimo le concentrazioni di sostanza cui i diversi organismi saranno esposti.

Il trasporto di contaminanti in forma disciolta darà luogo a diluizione e diffusione delle sostanze nella colonna d’acqua, mentre l’adsorbimento su particolato farà sì che esse si leghino ai solidi sospesi ed alla frazione solida dei sedimenti. Questi ultimi, nel caso di contaminanti persistenti, andranno a costituire nel tempo, serbatoi di accumulo di queste sostanze ed al tempo stesso fonti durevoli di emissione nel corpo idrico.

Il destino di un contaminante può essere, con buona approssimazione, previsto in base alle sue costanti di ripartizione, che ne definiscono la distribuzione tra i vari comparti ambientali, e ai processi di trasformazione e degradazione biotica ed abiotica a cui sarà sottoposto.

L’affinità delle sostanze organiche non polari verso il suolo, sedimenti e particolato e la tendenza a concentrarsi in questi comparti per adsorbimento piuttosto che rimanere in fase acquosa è descritto dal coefficiente di ripartizione sedimento/acqua (K_{oc}), che rispetto al coefficiente di adsorbimento è normalizzato per il contenuto in carbonio organico del suolo/sedimento.

Esempio classico è quello degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) che sono presenti nei sedimenti a concentrazioni migliaia di volte superiori di quelle nell’acqua.

Per le sostanze polari (ionizzate) l'adsorbimento è, invece, regolato dal pH e dalla capacità di scambio ionico e non dal Koc, mentre i metalli si trovano adsorbiti o complessati con componenti dei sedimenti, come particelle di argilla, rivestimento di ossidi metallici sulle particelle argillose e materia organica (disciolta o particolata).

Il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (K_{ow}) è un descrittore di lipofilità, cioè della tendenza delle sostanze organiche neutre a ripartirsi nella fase lipidica. Questa proprietà è di fondamentale importanza per gli effetti degli inquinanti sul biota, perché da essa dipende la capacità delle sostanze chimiche di attraversare le membrane biologiche, produrre effetti tossici e concentrarsi negli organismi, dando luogo a fenomeni di bioaccumulo e di magnificazione lungo la catena alimentare. Il K_{ow} non è applicabile nel caso di metalli, sostanze polari o ionizzate e tensioattivi. (Marchini, 2005).

In relazione a quanto detto in precedenza e alle definizioni di standard di qualità dei sedimenti e della colonna d'acqua, il presente studio costituisce un approfondimento della metodologia dell'equilibrio di partizione (EqP) per determinare i criteri di qualità dei sedimenti.

2. I SEDIMENTI CONTAMINATI

Il termine “sedimenti” indica tutti i materiali solidi che derivano da processi naturali di erosione, trasporto, precipitazione e sedimentazione e che si depositano sul fondo di un generico corpo idrico. In base alla loro origine, possono essere classificati in:

- **Sedimenti clastici**, derivati da processi di frantumazione e di erosione dovuti ad agenti atmosferici nei confronti delle rocce;
- **Sedimenti chimici** (*carbonatici, evaporitici, silicei, ferro-manganesiferi, etc.*) formati per precipitazione di sali o per deposito di spoglie di organismi animali o vegetali. (Bonomo, 2007).

I sedimenti rivestono un ruolo fondamentale per la salute degli ecosistemi acquatici sia per le interazioni con l'acqua interstiziale ed i livelli idrici sovrastanti sia perché habitat di molti organismi e sostegno di tutta la fauna acquatica.

Tuttavia i sedimenti costituiscono il sito preferenziale di accumulo per molte sostanze inquinanti. Infatti, una volta presenti nei corpi idrici, gli inquinanti tendono ad adsorbirsi sul particolato in sospensione e, attraverso il deposito di quest'ultimo, ad accumularsi nei sedimenti di fondo. Ne risulta la formazione di sedimenti contaminati, definiti come “*suolo, sabbia, minerali e sostanza*

organica accumulata sul fondo di un corpo idrico e contenente sostanze tossiche o pericolose a livelli che possono generare effetti negativi sulla salute umana o sull'ambiente" (U.S. EPA 1998).

Pertanto lo studio degli effetti dell'inquinamento in ambiente acquatico non può prescindere da un'approfondita analisi della matrice sedimentaria.

E' ben noto in letteratura che :

- i sedimenti acquatici tendono ad essere contaminati da inquinanti inorganici ed organici perché questi, una volta adsorbiti od incorporati nel materiale particellato sospeso (biotico e/o abiotico), ne seguono il destino e vengono trasferiti per sedimentazione sul fondo, dove si stabilisce un equilibrio solido/liquido che, generalmente, comporta un arricchimento in elementi e composti tossici nell'acqua interstiziale (Knight, 1984; Cairns *et al.*, 1984; Salomons *et al.*, 1987; Tessier e Campbell, 1987; Chapman, 1987), causando una conseguente riduzione della qualità del corpo idrico.
- In tal modo, la contaminazione può interessare direttamente gli organismi bentonici (Ciborowski e Corkum, 1988; Giesy *et al.*, 1988a; Schloesser, 1988; Giesy e Hoke, 1989; 1990), o indirettamente altri organismi attraverso la catena alimentare, per fenomeni di risospensione e rilascio che rendono di nuovo biodisponibili gli inquinanti (Lee *et al.*, 1978; Jones e Lee, 1978; Malueg *et al.*, 1983; Nebeker *et al.*, 1983).

Gli aspetti correlati alla contaminazione dei sedimenti sono riassunti nella seguente tabella.

Scarsa incidenza dei fenomeni di attenuazione naturale per molti dei principali contaminanti
Rilasci di inquinanti , che perdurano al cessare della sorgente di contaminazione, dovuti a: <ul style="list-style-type: none"> ➤ meccanismi di diffusione nell'acqua interstiziale e nella colonna idrica sovrastante; ➤ risospensione di sedimenti per cause naturali (correnti e moto ondoso, eventi alluvionali, bioturbazione) ed antropiche (dragaggi, costruzioni, navigazione, pesca)
Disfunzioni indotte agli ecosistemi per fenomeni di bioaccumulazione e biomagnificazione nelle comunità biotiche presenti.
Conseguenti rischi indotti alla salute umana , per il consumo di prodotti provenienti dalle aree contaminate

Aspetti rilevanti nella contaminazione dei sedimenti. (da Bonomo, 2007)

In conclusione : la contaminazione dei sedimenti presenti in un corpo idrico non provoca soltanto un peggioramento della qualità delle acque ma comporta anche un rischio continuo e a lungo termine per gli ecosistemi e la salute umana a causa della diffusione e risospensione nell'acqua interstiziale e nella colonna d'acqua dei contaminanti e al trasferimento degli inquinanti ai vari livelli trofici attraverso la catena alimentare.

Una buona qualità dei sedimenti risulta essenziale, perciò, per la salute di tutti quegli organismi che, pur non vivendo perennemente a contatto col sedimento, nutrendosi del benthos, possono accumulare nei loro tessuti sostanze chimiche tossiche attraverso fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione

In base alle considerazioni riportate finora si comprende come i sedimenti costituiscano una matrice ambientale molto importante da tenere in considerazione durante la valutazione dello stato e dell'evoluzione della qualità di un ecosistema acquatico.

Principali classi di contaminanti

Composti organici.

✓ Idrocarburi del petrolio	✓ Diossine
✓ IPA	✓ Furani
✓ PCB	✓ Ritardanti di fiamma Bromurati
✓ Pesticidi	✓ Composti Organostannici (es: TBT)

Composti inorganici.

✓ Arsenico	✓ Mercurio	✓ Selenio
✓ Cadmio	✓ Nichel	✓ Stagno
✓ Cromo	✓ Piombo	✓ Zinco
✓ Manganese	✓ Rame	✓ Vanadio

È inoltre possibile la presenza di *microrganismi patogeni* e di concentrazioni elevate di *nutrienti* (problema soprattutto per sedimenti lacustri)

3. QUADRO NORMATIVO

3.1 Quadro Normativo Nazionale

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 stabiliti degli standard di qualità specifici per i sedimenti ma, in mancanza di indicazioni normative, vengono spesso utilizzati impropriamente i valori di concentrazioni limite fissati per i suoli nel D.Lgs. 152/06 (testo normativo italiano di riferimento per quanto riguarda la protezione dell'ambiente e delle sue diverse componenti).

Il DM 56 del 14 Aprile 2009, entrato in vigore il 14 Giugno 2009, contiene i nuovi criteri di monitoraggio e classificazione dei corpi idrici e sostituisce l'Allegato 1 del D.Lgs. 152/2006.

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 fenomeni di bioaccumulo. Si precisa infatti al paragrafo A.2.6.1 che gli Stati membri sono tenuti 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 tabella 2/A, che contiene proprio gli standard di qualità nei sedimenti marini.

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 2/A: Standard di qualità dei sedimenti.

Note alla tabella 2/A: (1) Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA). (2) In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato chimico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella. (3) DDE, DDD, DDT: lo standard è riferito alla somma degli isomeri 2,4 e 4,4 di ciascuna sostanza.

La tabella 3/A 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.

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

Tabella 3/A: Standard di qualità del biota per la determinazione dello stato chimico delle acque superficiali.

Note alla tabella 3/A: (1) Gli Standard di qualità nel biota si applicano ai tessuti (peso umido). (2) L'organismo bioaccumulatore di riferimento per le acque marino-costiere è il Mitile (*Mytilus galloprovincialis*, Lamarck, 1819). (3) La conformità viene valutata rispetto alla concentrazione rilevata in un unico campionamento. Se sono stati effettuati ulteriori campionamenti nel corso dell'anno la conformità viene valutata sulla media dei campionamenti effettuati.

La tabella 3/B al punto A.2.7.1 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. Per le sostanze 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.

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/B: Standard di qualità ambientale nei sedimenti per altre sostanze non appartenenti all'elenco di priorità.

Note alla tabella 3/B: (1) Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA). (2) In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato ecologico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella. (3) La somma è riferita ai seguenti IPA: (Naftalene, acenaftene, Acenaftilene, Fenantrene, Fluorantene, Benz(a) antracene, Crisene, Benz(b) fluorantene, Benzo(k) fluorantene, Benz(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene, antracene, pirene, benzo(g,h,i) perilene, Indeno(1,2,3)c,d pirene, fluorene). (4) PCB diossina simili: PCB 77, PCB 81, PCB 118, PCB 126, PCB 156, PCB 169, PCB 189, PCB 105, PCB 114, PCB 123, PCB 157, PCB 167. (5) PCB totali, lo standard è riferito alla sommatoria dei seguenti congeneri: PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180.

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, allora tali livelli di fondo costituiscono gli standard da rispettare.

3.2 Quadro Normativo Europeo

A livello Europeo la Direttiva 2000/60/CE raccoglie ed integra le precedenti disposizioni in materia di tutela delle acque. Tale testo normativo ha come obiettivo la definizione di un quadro di riferimento utile per il raggiungimento, entro il 2015, di uno stato “buono” della qualità delle

acque superficiali interne, di transizione e sotterranee. In esso si definisce “ Standard di qualità ambientale” (definizione 35, articolo 2) la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, sedimenti e nel biota che non deve essere superata per tutelare la salute umana e l’ambiente”.

Ed in particolare il comma 7 dell’articolo 16 stabilisce che : “La Commissione presenta proposte riguardanti gli standard di qualità relativi alla concentrazione delle sostanze prioritarie nelle acque superficiali, nei sedimenti e nel biota. Inoltre nell’allegato V alla stessa direttiva, si stabilisce che nel definire questi standard di qualità ambientale, dovrebbero essere ottenuti dati relativi agli effetti acuti e cronici per diversi taxa, tra i quali pesci, alghe e/o macrofite, importanti per il tipo di corpo idrico in questione, nonché per gli altri taxa acquatici per i quali siano disponibili i dati.

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.

La direttiva 2008/105/CE, sulla base degli obblighi previsti dall’articolo 16 della Direttiva Quadro sulle Acque 2000/60/CE, definisce gli standard di qualità ambientale per le sostanze prioritarie negli ambienti acquatici superficiali europei, mentre non esiste alcun riferimento per i sedimenti.

Questa Direttiva istituisce Standard di Qualità Ambientale (SQA) per le sostanze prioritarie negli ambienti acquatici superficiali Europei e specifica, tuttavia, che gli Stati membri possono fissare degli standard di qualità dei sedimenti e/o del biota da applicare al posto di quelli relativi alle acque individuati nella direttiva. Attualmente i diversi Stati membri possono singolarmente decidere quale approccio utilizzare relativamente alla qualità dei sedimenti ed alcuni hanno deciso di utilizzare come valori limite quelli fissati per i suoli.

In Olanda, ad esempio, per i suoli ed i sedimenti viene utilizzato un approccio multi-livello, secondo il quale per ciascuna sostanza vengono identificati due valori di concentrazione caratteristici delle sostanze. Il valore di intervento (*intervention value*) è la concentrazione di un contaminante superata la quale si ha un serio evento di contaminazione della matrice ambientale. Il valore soglia (*target value*), invece, indica il livello in corrispondenza del quale si ha un livello

accettabile di qualità del suolo e quindi indica la concentrazione che deve essere ottenuta per un completo recupero delle proprietà funzionali del suolo.

3.3 Quadro Normativo Internazionale

Nel panorama internazionale esistono invece 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 definiti 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 Canada le linee guida sulla qualità dei sedimenti sono state ricavate utilizzando le informazioni tossicologiche disponibili in base al protocollo ufficiale definito dal Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME 1995). Diversi studi hanno cercato di unire i dati biologici con quelli ottenuti dalle analisi chimiche per stabilire una relazione tra la concentrazione di ogni composto misurata nel sedimento e gli effetti biologici nocivi osservati. Dall'unione dei dati chimici e biologici è stato creato un database, chiamato Database degli Effetti Biologici dei Sedimenti (Biological Effects Database for Sediments - BEDS) con lo scopo di calcolare due concentrazioni di riferimento:

⇒ il TEL, livello soglia di effetto (Threshold Effect Level) rappresenta il valore di concentrazione al di sotto del quale ci si aspetta che raramente si verifichino degli effetti biologici dannosi;

⇒ il PEL, livello probabile di effetto (Probable Effects Level) rappresenta il livello al di sopra del quale ci si aspetta che si verifichino frequentemente degli effetti dannosi.

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

- 1) Intervallo minimo di effetto nel quale si verificano raramente effetti dannosi ,se la concentrazione è inferiore al TEL .
- 2) Intervallo possibile di effetto , se la concentrazione è compresa fra TEL e PEL , nel quale c'è la possibilità che si verifichino degli effetti nocivi.
- 3) Intervallo probabile di effetto, all'interno del quale si verificano frequentemente effetti biologici dannosi. In esso la concentrazione è superiore al PEL.

I valori di TEL individuati possono essere considerati come le linee guida canadesi per la qualità dei sedimenti, mentre il PEL fornisce informazioni sulla potenzialità di osservare effetti biologici avversi in corrispondenza di valori di concentrazione superiori.

4. Metodologie per la determinazione degli STANDARD di QUALITÀ nei sedimenti

Standard numerici per la definizione della qualità dei sedimenti (SQA ovvero Environmental Quality standards - ESQ) sono denominati complessivamente Sediment Quality Guidelines (SQGs). Essi sono i valori numerici delle concentrazioni chimiche che si ritengono protettive delle risorse biologiche e/o predittive di possibili effetti avversi per tali risorse.

Numerosi sono i metodi adottati per la definizione degli standard di qualità dei sedimenti. Molti di tali approcci 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.

Gli approcci metodologici vengono scelti in base ai recettori finali (organismi bentonici che vivono nei sedimenti, fauna locale oppure l'uomo), il grado di rischio che si decide assumere, l'area geografica per la quale si vogliono applicare (analisi sito-specifica, regionale o nazionale), e il loro impiego specifico (strumento di screening, obiettivi di bonifica o per stabilire la tossicità di un campione) (MacDonald, 2000).

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

1. **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.

Tabella 4. Sintesi dei metodi empirici.

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

2. **Metodi teorici:** basati su correlazioni teoriche formulate fra le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti e le concentrazioni delle medesime sostanze nell'acqua interstiziale.

Tabella 5: Sintesi dei metodi teorici.

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

3. **Metodi combinati:** questi ultimi impiegano più approcci metodologici sia teorici che pratici.

Tabella 5. Sintesi dei metodi combinati.

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

5. APPROCCIO DELL'EQUILIBRIO DI PARTIZIONE

(Equilibrium Partitioning Approach – EqPA)

La metodologia basata sull'equilibrio di ripartizione acqua-sedimento è uno degli approcci usati per definire i criteri di qualità dei sedimenti per sostanze organiche non polari e per miscele di metalli (ad es. Di Toro et al., 1991; Hansen et al., 1996).

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

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 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).

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: 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 ospitati nei sedimenti stessi.

Attraverso i modelli di partizione le concentrazioni di inquinanti organici non ionici valutate nei sedimenti, sulla base del carbonio organico, sono relazionate alle concentrazioni delle stesse sostanze liberamente disciolte nell'acqua interstiziale ed 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.

Questo approccio si basa sull'assunzione che la concentrazione di una sostanza in un determinato comparto (sedimento o acqua interstiziale) possa essere derivata in base alle proprietà chimico-fisiche della sostanza stessa ed in sintesi ipotizza che:

- la ripartizione della specie chimica in esame tra il carbonio organico presente nel sedimento e l'acqua interstiziale sia all'equilibrio o pressoché all'equilibrio;
- la concentrazione 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 possa essere misurata 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 indotta 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.

L'approccio EqP permette di ricavare, per ogni sostanza di cui sia noto il meccanismo di ripartizione, criteri di qualità dei sedimenti in funzione dei criteri di qualità stabiliti per le acque. Questi ultimi formulati per la protezione delle specie nella colonna d'acqua, marine o di acque interne, sono assunti quali criteri protettivi anche per gli organismi bentonici (Di Toro et al., 1991). I valori di SGQ ($\mu\text{g/Kg}$) per i sedimenti relativi ad una specifica sostanza sono ricavati moltiplicando i criteri di qualità delle acque ($\mu\text{g/l}$) per il coefficiente di ripartizione acqua/sedimento **Kp** (l/Kg) caratteristico della sostanza. Allora il valore di riferimento valutato con il metodo dell'equilibrio di partizione è dato dalla seguente espressione analitica:

$$SQG = K_p \cdot FCV$$

In tale relazione:

- **FCV**, *Final Chronic Value* (espresso in $\mu\text{g/L}$), è la concentrazione della specie chimica di interesse nella colonna d'acqua;
- **Kp**, coefficiente di partizione (l/kg), misura la distribuzione dell'inquinante fra l'acqua ed il sedimento.

Si assume dunque che la concentrazione del contaminante nella colonna d'acqua, espressa come **FCV**, corrisponda 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 nell'acqua interstiziale sarà in generale maggiore di quella della colonna d'acqua (in funzione dell'idrodinamica del corpo idrico).

La presenza del coefficiente **FCV** 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.

Gli effetti biologici della contaminazione sul biota si correlano alla concentrazione dell'inquinante nell'acqua interstiziale piuttosto che alla sua concentrazione totale nel sedimento e 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.

Inoltre è stato rilevato che la sensibilità ai composti organici di molti organismi presenti nei database elaborati per la definizione degli standard di qualità per le acque è simile a quella degli organismi a contatto coi sedimenti. Da questo l' SQG si deriva come prodotto tra K_p ed il valore di WQC. 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). Questa metodologia necessita della conoscenza di criteri di qualità per le acque superficiali (WQC) e dei coefficienti di partizione acqua-sedimento per la singola specie, ma gli SQG valutati con l'equilibrio di partizione non considerano esplicitamente possibili effetti di antagonismo, sinergia o additività dei contaminanti. Inoltre, bisogna considerare che la presenza di carbonio organico sembra controllare la biodisponibilità nei sedimenti delle specie chimiche inquinanti organiche non polari. Pertanto il coefficiente di ripartizione K_p per le sostanze non ioniche non polari può essere ricavato in funzione del coefficiente di ripartizione del carbonio organico (K_{oc}) della sostanza stessa e della frazione di carbonio organico (f_{oc}) caratteristica del sedimento, equivalente alla percentuale di carbonio organico del sedimento espressa in termini decimali.

In conclusione, per i composti organici il coefficiente di partizione K_p può essere espresso come il prodotto fra il coefficiente di ripartizione sul carbonio organico (K_{OC}) e la frazione di carbonio organico (f_{OC}) espressa in g di carbonio organico/g di sedimento secco.

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

Questo approccio richiede che siano rispettati diversi assunti: 1) la ripartizione dei composti organici fra la sostanza organica e l'acqua sia stabile all'equilibrio, 2) le sensibilità ai composti organici delle specie bentoniche, a contatto con i sedimenti, siano simili a quelle degli organismi utilizzati per ottenere i WQB. Inoltre questo metodo è applicabile solo quando la f_{OC} è maggiore dello 0,2 % [EPA 1993]. In caso contrario, infatti altri parametri (dimensione delle

particelle, adsorbimento sulle frazioni minerali non organiche) diventano importanti. Per i metalli questo approccio non è molto indicato. A differenza dei composti organici per i quali la partizione fra le fasi solido/liquido è in sostanza legata al parametro f_{OC} (attraverso il coefficiente K_{OC}) per i metalli la partizione solido/liquido è controllata da numerosi parametri (adsorbimento superficiale, presenza di carbonati, ossidi e idrossidi di ferro e manganese, solfuri ecc.), difficilmente quantificabili.

Il valore numerico di K_{OC} non viene di solito misurato per via diretta, ma è legato ad un ulteriore coefficiente di partizione ottanolo-acqua della sostanza, K_{OW} , stimato sperimentalmente, che descrive la lipofilità cioè la tendenza delle sostanze organiche neutre a ripartirsi nella fase lipidica.

L'EPA indica quale equazione appropriata da utilizzare per calcolare il K_{OC} di sostanze non ioniche non polari, l'espressione riportata da Di Toro et al. (1991):

$$\log_{10}K_{oc} = 0.00028 + 0.983\log_{10}K_{ow}$$

Questo approccio si basa sull'assunzione che il meccanismo predominante per il controllo della biodisponibilità dei contaminanti nei sedimenti sia l'adsorbimento idrofobico dei contaminanti alla frazione di carbonio organico della matrice solida e che il processo di adsorbimento sia una funzione lineare del K_{OW} della sostanza. La presente assunzione è considerata valida per composti idrofobi (non ionici), con valori di $\log_{10}K_{OW}$ tra 2 e 6, e per sedimenti con contenuti di $f_{OC} > 0,2\%$. Per valori inferiori, non sono trascurabili altri fattori tra i quali la granulometria o l'assorbimento su frazioni inorganiche.

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. 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.

Il metodo dell'Equilibrio di Partizione è utilizzato 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). Tuttavia, il metodo EqP non si applica a sostanze ioniche o polari per le 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, legami ionici e pH. 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. 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.

L'EPA considera l'approccio EqP un metodo adeguato per fissare standard di qualità dei sedimenti relativi a contaminanti idrofobi, poiché permette di stimare con precisione la quantità di contaminante che risulta biodisponibile nell'acqua interstiziale in equilibrio con la matrice solida, ossia la frazione di contaminante potenzialmente in grado di esercitare effetti tossici sul biota.

Attraverso l'approccio dell' EqP, l'EPA ha definito specifici Sediment Quality Advisory Levels (SQAL)(livelli suggeriti di qualità dei sedimenti) per alcuni composti non ionici protettivi per le specie bentoniche, fissando il valore di f_{OC} dei sedimenti pari all' 1% (Zarba, 1992; US EPA, 1997) e successivamente ha definito gli Equilibrium partitioning Sediment Benchmarks (EBS) per sostanze organiche non polari. L'EPA sta ancora sviluppando questa metodologia e ad oggi, ha anche 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 (Cd, Cu, Pb, Ni, Ag, Zn).

5.1 VANTAGGI e LIMITI DELL'APPROCCIO EqP

In relazione a quanto riportato precedentemente si può dedurre che se da una parte l'applicazione dell'approccio dell'EqP è efficace per fissare i valori di SQG, dall'altra sono numerosi i limiti ad esso associati. Ciò è esemplificato di seguito.

VANTAGGI:

- La metodica dell' EqP si basa esclusivamente su dati di concentrazione chimica dei contaminanti nei sedimenti, pertanto non richiede l'analisi di dati eco tossicologici associati alle caratteristiche chimiche dei sedimenti;
- Tuttavia tiene conto degli effetti tossicologici derivati per stabilire i criteri di qualità delle acque;
- Questa metodologia tiene conto dell'effettiva biodisponibilità degli inquinanti.

LIMITI:

- Questo approccio è rigorosamente applicabile per i composti organici non ionici non polari;
- I valori dei coefficienti di partizione pubblicati da diversi autori differiscono tra loro;
- L'approccio è sensibile ai dati sito-specifici pertanto, nell'estrapolazione di dati di campo da dati di laboratorio ai casi reali è da tenere in debita considerazione a fattori quali granulometria e densità delle particelle solide costituenti i sedimenti, il contenuto di carbonio organico dei sedimenti stessi ed il rapporto Koc/Kow;
- La metodologia EqP potrebbe non descrivere adeguatamente i comportamenti alimentari di alcune specie bentoniche, trascurando alcune vie di esposizione alla contaminazione come l'ingestione e meccanismi di bioaccumulo nella catena alimentare;
- Alcune sostanze presenti nei sedimenti potrebbero non risultare in equilibrio con l'acqua interstiziale (Cormack 2001);
- I valori di K_{OW} vengono derivati mediante studi sperimentali. Ad oggi le esperienze condotte non hanno ancora interessato tutti gli inquinanti.
- La capacità della frazione organica di intrappolare i contaminanti dipende dalla natura del contaminante stesso ma anche dal tipo di sostanza organica;
- L'approccio EqP non è applicabile a tutte le sostanze organiche non polari. Per esempio alcuni pesticidi non partecipano alle reazioni di equilibrio con l'acqua interstiziale dato che si trovano in forma completamente legata nei sedimenti (Jones et al.,1997).

5.2 Altre Metodologie per la stima dei SGQ

5.2.1 Approccio del contenuto di solfuri volatili (AVS)

(Acid Volatile Sulfides Concentration)

Nei sedimenti la biodisponibilità di sostanze ioniche come i metalli è influenzata da fattori fisici, chimici e biologici e applicazione dell'approccio EqP risulta particolarmente complessa rispetto a quanto detto per le sostanze organiche non polari.

In particolare i metalli possono:

- adsorbirsi sulla superficie delle particelle costituenti la matrice solida dei sedimenti;
- legarsi con carbonati e solfuri, oltre che con il carbonio organico;
- solubilizzarsi nell'acqua interstiziale.

Come dimostrato, ad esempio da Harsen et al., 1996, la capacità dei sedimenti di legarsi con i metalli, facendo in modo che essi non siano più biodisponibili, può essere stimata attraverso il contenuto di solfuri estraibili a freddo con HCl dalla matrice solida dei sedimenti (Acid Volatile Sulphides).

Quindi sulla base dell'approccio EqP, l'EPA ha sviluppato linee guida per scegliere i criteri di qualità dei sedimenti sito-specifici per alcuni metalli (Cd, Pb, Ni, Cu, Ag e Zn), correlando la biodisponibilità di queste sostanze al contenuto di solfuri solubili in HCl (AVS) rispetto al contenuto di metalli estratti simultaneamente dai sedimenti (SEM) misurati sperimentalmente (Harsen et al., 2005).

Analogamente all'approccio EqP, questo metodo permette di derivare valori numerici di SQG direttamente da dati di composizione chimica dei sedimenti ed in generale si identifica come uno strumento per valutare situazioni di nessun effetto, piuttosto che per determinare effetti tossici e non considera effetti di tossicità cronica.

Si ipotizza che i metalli non producano effetti tossicologici avversi per gli organismi acquatici per rapporti molari SEM/AVS < 1, in quanto si assume che i composti metallici siano totalmente legati alla frazione AVS dei sedimenti sotto forma di solfuri insolubili.

Per valori SEM/AVS >1, invece si assume che la concentrazione di metalli in forma biodisponibile nell'acqua non sia trascurabile.

Tuttavia questo approccio potrebbe condurre a conclusioni errate nel caso in cui non venisse condotta la misura simultanea di tutti i metalli presenti nel sedimento (Di Toro et al., 1992) e nel caso in cui il contenuto di AVS dei sedimenti fosse troppo basso, come nel caso di sedimenti totalmente ossidati (Jones et al., 1997).

5.2.2 Approccio del livello residuo nei tessuti

(Tissue Residue Approach – TRA)

Questo metodo, noto anche come metodo dell'equilibrio di ripartizione biota-acqua-sedimento, consente di fissare valori numerici di SQG in funzione della natura delle sostanze considerate e della concentrazione massima accettabile nei tessuti delle specie acquatiche: determina le concentrazioni massime di specie chimiche contaminanti (come pesticidi, PCB, diossine) nei sedimenti considerando fenomeni di bioaccumulo presenti lungo la catena alimentare e pertanto stabilisce concentrazioni protettive per l'uomo e gli organismi acquatici. (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.

L'approccio della concentrazione residua nei tessuti prevede, in primo luogo, che vengano 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 BSAF, 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 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 in 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 criteri di qualità 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 mg/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 oggetto della maggioranza degli approcci empirici per la determinazione di SQG.

6. *EqPA e PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS)*

Per determinare il livello di incertezza relativo all'uso del metodo di partizione per calcolare gli EQSs (Environmental Quality Standard) dei sedimenti negli ecosistemi reali, Dueri et al.,(2008), hanno presentato una revisione di dati sulla distribuzione degli agenti contaminanti organici nei sedimenti, nella colonna d'acqua e nell'acqua interstiziale di vari sistemi acquatici, riunendo dalla letteratura studi sulla distribuzione delle dibenzo-p-diossine e dei dibenzofurani policlorati (PCDD/Fs), difenili policlorati (PCBs), idrocarburi aromatici policiclici (PAHs) e antiparassitari in vari fiumi, laghi e zone litoranee e per ogni studio hanno paragonato la distribuzione degli agenti inquinanti fra sedimento, l'acqua e l'acqua interstiziale alla distribuzione prevista tramite il metodo di partizione.

In base ai dati a disposizione, è stato calcolato il valore di K_{OC} e sono stati rappresentati i valori di $\log K_{OC}$ in funzione dei valori di $\log K_{OW}$, per verificare se i dati seguissero la relazione lineare predetta dall' equazione:

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b$$

(Karickhoff et al.,1979)

Set of compounds	$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b$ a	b	Reference
PCDD/Fs	1.03	-0.61	Seth et al. (1999)
PAHs	1	-0.317	Means et al. (1980)
PCBs	0.74	0.15	Schwarzenbach et al. (2003)
	0.95	0.62	Baker et al. (1997)
Pesticides	0.544	1.377	Lyman et al. (1990)

Tabella 6. Esempi di modelli di correlazione usati per determinare il coefficiente di partizione carbonio organico-acqua. (Dueri et al.,2008)

L'analisi dei dati sperimentali ha indicato che anche se in alcuni casi specifici esiste una corrispondenza fra la colonna d'acqua ed i sedimenti, questa è piuttosto l'eccezione.

Di conseguenza non è raccomandabile usare i dati della colonna d'acqua per valutare la condizione chimica di qualità dei sedimenti.

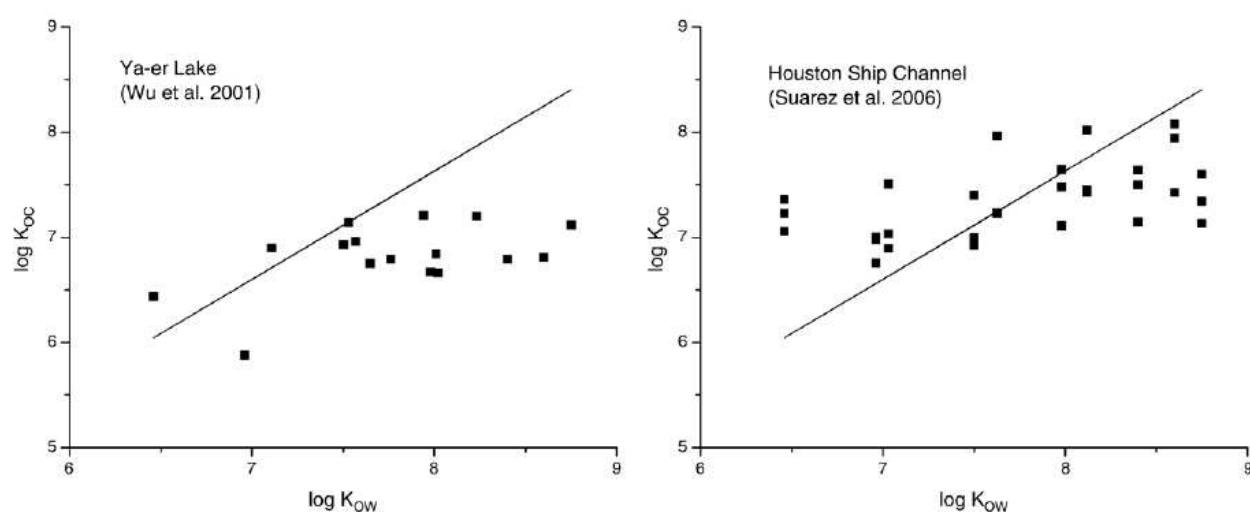
I casi-studio considerati da questi autori sono riportati nella tabella:

Case study	Contaminants	Type of data w=water,s=sediments, p=porewater	Reference
Houston Ship Channel, USA	PCDD/Fs	w,s	Suarez et al. 2006
Ya-er Lake, China	PCDD/Fs	w,s	Wu et al. 2001
La Plata Harbour, Argentina	PCBs	w,s	Colombo et al. 1990
Hudson River, USA	PCBs	Koc	Erickson et al 2005
Delfzijl Harbour, Netherlands	PCBs	p,s	Booij et al. 2003
Odra River, Poland	PCBs	w,s	Tomza et al. 2006
San Francisco Bay, USA	PAHs	p,s	Maruya et al 1996
Delaware coastal plain, USA	PAHs,CBs	Koc	Xia and Ball 1999
Japanese water bodies	PAHs+other chemicals	w,s	Shimazu et al. 2002
Izmit Bay, Turkey	PAHs	w,s	Telli-Karakoc et al. 2002
Sacca di Goro, Italy	Pesticides	w,s	Carafa et al. 2007
Lake Volvi, Greece	Pesticides	w,s	Fytianos et al. 2006
Coastline of Singapore	Pesticides	w,s	Wurl and Obbard 2006
Mar Menor, SE Spain	Pesticides	w,s	Perez-Ruzafa et al. 2000
Meric Delta, Turkey	Pesticides	w,s	Erkmen and Kolankaya 2006
Coastline of Mumbai, India	Pesticides	w,s	Pandit et al. 2006
Chinandega Lagoon, Nicaragua	Pesticides	w,s	Carvalho et al. 2002
Beijing Guanting reservoir, China	Pesticides	w,s,p	Xue et al. 2005
Western Xiamen Sea, China	Pesticides	w,s,p	Maskaoui et al. 2005
Venice Lagoon, Italy	PCDD/Fs, PCBs	w,s	Micheletti et al. 2007
Venice Lagoon, Italy	PCDD/Fs, PCBs	w,s	Dalla Valle et al. 2005
Koster Fjord, Sweden	PCBs, PAHs	w,s	Palm et al. 2004
Qiantang River, East China	PCBs, PAHs, Pesticides	w,s	Zhou et al. 2006
Xiamen Harbour, China	PCBs, PAHs, Pesticides	w,s,p	Zhou et al 2000
Ulsan Bay, Korea	PCBs, PAHs, Pesticides	w,s,p	Khim et al. 2001
Minjiang River Estuary, China	PCBs, Pesticides	w,s,p	Zhang et al. 2003
Ebro river, Spain	PCBs, Pesticides	w,s	Fernandez et al. 1999

Una correlazione lineare fra le concentrazioni nei sedimenti e la colonna d'acqua sono stati osservati in quattro su cinque (4/5) gruppi di dati di PCDD/Fs, mentre per i PAHs (1/10), PCBs (2 /11) ed antiparassitari (1/14) la tendenza lineare si è osservato solo in pochi casi.

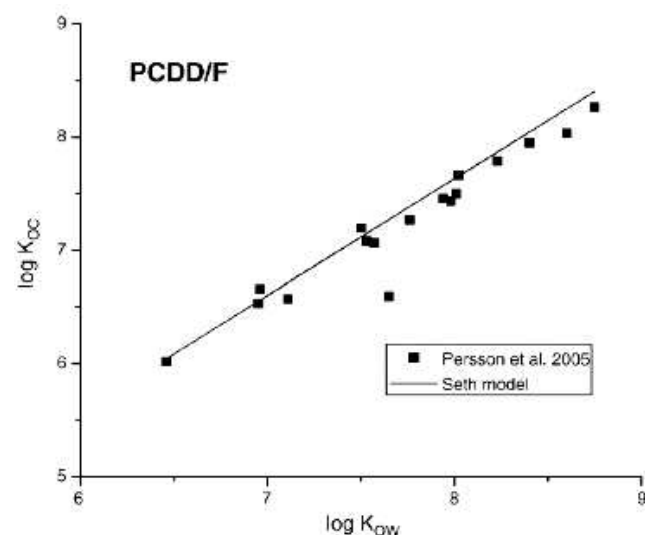
Diversi fattori possono influenzare la partizione dei composti nell'ambiente acquatico e determinare se la distribuzione fra acqua e sedimenti segua una tendenza lineare: (1) l'affinità per il particolato del composto chimico, rappresentata dal valore di K_{ow} , (2) il regime idrodinamico del corpo idrico, che determina il rimescolamento interno e lo scambio, (3) la presenza di fonti locali.

I PCDD/Fs sono l'unica classe di composti che mostrano un andamento lineare per la maggior parte degli studi. Confrontati con altre famiglie di agenti inquinanti, PCDD/Fs hanno una solubilità più bassa e un più alto K_{OW} , con i valori $\log K_{OW}$ fra 5.6 e 8.2, dando loro una più alta tendenza a legarsi alla frazione particolata. Quindi, la concentrazione di PCDD/F differenti nel sedimento è proporzionale alla concentrazione nell'acqua mentre per gli agenti inquinanti che hanno una più alta solubilità, K_{OW} più bassi e caratterizzati da un andamento stagionale, per esempio gli antiparassitari, non è stato osservato un andamento lineare. Di conseguenza, l'applicabilità di queste correlazioni per stabilire EQS è limitata ai casi e composti specifici e quindi non adatto.



Dueri et al., 2008: Distribuzione di PCDD/F nell'acqua e nei sedimenti da Ya-er Lake (China) (Wu et al., 2001) e Houston Ship Channel (USA) (Suarez et al., 2006). La linea continua rappresenta il modello di correlazione proposto da Seth et al. (1999).

Solo per queste due siti è stato calcolato K_{OC} a causa di pochi dati disponibili. Per il Ya-er Lake il modello rappresenta i valori misurati all'interno di un intervallo di 1,5 mentre per il Houston Ship Channel i dati sovrastimano i valori di $\log K_{OC}$ per valori di $\log K_{OW}$ al di sotto di 7 e sovrastimano $\log K_{OC}$ per composti più idrofobici.



Nel caso in cui le concentrazioni dei PCDD/Fs sono state misurate nell'acqua interstiziale e nei sedimenti (Persson et al., 2005), è evidente la correlazione tra i valori calcolati di K_{OC} ed il modello proposto da Seth et al., 1999 (Tabella 6).

Relazione tra le concentrazione dei PCDD/Fs nell'acqua interstiziale e nei sedimenti.

Recentemente si è dimostrato che la concentrazione liberamente dissolta nell'acqua interstiziale controlla il bioaccumulo dei composti idrofobici nelle popolazioni esposte che si nutrono di sedimenti - exposed deposit-feeder populations (Kraaij ed altri, 2003; LU ed altri, 2004; LU ed altri, 2006). Di conseguenza, per definire EQS relativo nel sedimento (EQSs) è necessario misurare o calcolare esattamente la concentrazione liberamente dissolta in acqua interstiziale o prevederla dalla concentrazione totale nel sedimento e dalle relative proprietà. Inoltre da questi studi è stata messa in evidenza la differenza tra la concentrazione di composti organici idrofobici misurata nell'acqua interstiziale e quella prevista secondo il metodo dell'equilibrio di partizione. Ciò è dovuto al rilascio lento dei contaminanti. Il coefficiente di partizione K_{OC} misurato è generalmente più alto di quello previsto dal K_{OW} ed è consigliabile misurare la concentrazione nell'acqua interstiziale piuttosto che derivarla indirettamente dai coefficienti di partizione. Di conseguenza, usando K_{OC} calcolato dai modelli per determinare EQSs si avranno valori di 2-3 ordini di grandezza più bassi che usando K_{OC} calcolato dai dati reali (Dueri et al., 2008).

6.1 MODELLI ed ANALISI DEI DATI SIMULATI

Il trasferimento dei contaminanti dai sedimenti alla colonna d'acqua è regolato da meccanismi di trasferimento di massa che dipendono sia dalle proprietà chimico-fisiche dei contaminanti sia dalle caratteristiche idrodinamiche del corpo idrico considerato.

Inoltre dato che gli agenti atmosferici rappresentano l'entrata principale per determinati inquinanti nell'ambiente acquatico e poiché gli input atmosferici sono molto dinamici e variabili nel tempo (Dachs ed altri, 1999, 2002), possono indurre alte concentrazioni nella colonna d'acqua. In modo simile gli agenti inquinanti più solubili che raggiungeranno l'ambiente acquatico con lo spartiacque avranno un'alta variabilità temporale secondo parecchi fattori. Per esempio, i diserbanti mostreranno un picco dopo il periodo di applicazione, normalmente in primavera e la diminuzione durante l'inverno, oppure dopo le forti piogge. Di conseguenza, i modelli sviluppati per gli studi ambientali per potere predire l'alta variabilità ambientale osservata ed essere così in grado di prevedere episodi in cui EQS sono superati, dovrebbero essere dinamici (non all'equilibrio o in uno stato costante).

Per studiare la dinamica di parecchie famiglie di agenti inquinanti è stato sviluppato un modello generale di destino (CONTAMINANTS FATE MODEL). Il modello considera la dinamica nella colonna d'acqua così come nei sedimenti e descrive il destino e la distribuzione dei contaminanti nel sistema acquatico.

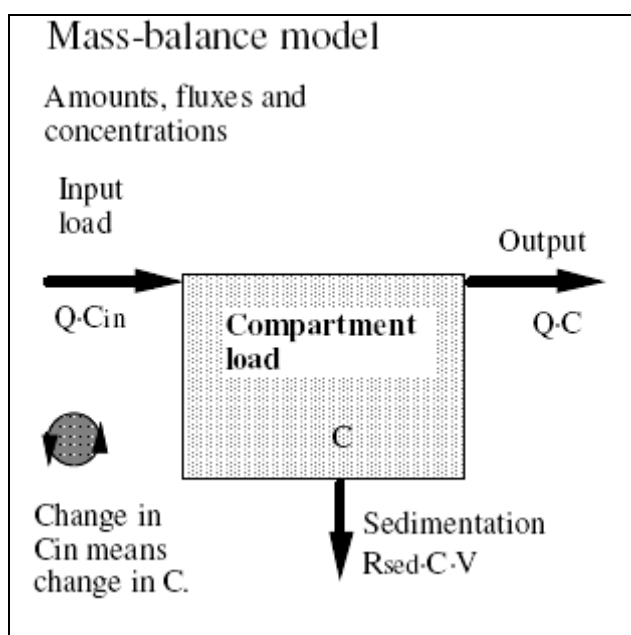
Lo scopo di questi *chemical fate and transport models* è quello di stimare la distribuzione spazio-temporale dei contaminanti nell'ambiente e generalmente si basano sull'approccio del bilancio di massa:

$$\text{Change} = \text{Inputs} - \text{Outputs} \pm \text{Transformations}$$

e considerano l'evoluzione dell'inquinante e la sua distribuzione tra i diversi compartimenti, cioè ciascuna fase in cui può presentarsi un agente chimico come per esempio disciolto o come particolato solido nell'acqua, fase gassosa o aerosol nell'atmosfera così come elemento nella catena alimentare. (*Thresholds of Environmental Sustainability*, Integrated Project, Stream 2 – D2.6.1).

Un esempio è mostrato nella figura 10 (Dueri *et al.*, 2005; Carafa *et al.*, 2006).

Comunque il fate and transport model considera la partizione tra queste fasi ma non gli effetti dei contaminanti sulla relazione preda-predatore o la tossicità sulla variabilità delle specie.



Rappresentazione del Modello del Bilancio di Massa. (*Thresholds of Environmental Sustainability* Integrated Project, Stream 2 – D2.6.1). Q = Water discharge (m^3 /tempo); C_{in} = Concentrazione di sostanze in afflusso (g/m^3); C = Concentrazione di sostanze nel sistema (g/m^3); R_{sed} = tasso di sedimentazione (1/tempo); V = volume (m^3).

Per stimare l'esposizione a contaminanti nella colonna d'acqua è stato sviluppato uno 0D Fate Model, considerando una colonna d'acqua ben miscelata, senza distribuzione spaziale. Il fate

model consiste in un modello dinamico di bilancio di massa per calcolare la concentrazione degli inquinanti nella colonna d'acqua.

L'equazione del bilancio di massa proposta da Farley *et al.*, 1999, per la concentrazione totale nella colonna d'acqua considera:

- la perdita dei prodotti chimici dalla colonna d'acqua per sedimentazione,
- il loro aumento per risospensione,
- la diffusione tra colonna d'acqua ed acqua interstiziale,
- scambio di contaminanti all'interfaccia aria-acqua,
- deposizioni umide e secche,
- trasformazioni nella colonna d'acqua come per esempio la degradazione dovuta agli UV,
- l'assorbimento (uptake) dei contaminanti da parte del biota.

Il modello 0D è stato usato per simulare il destino di DDT e dei relativi isomeri nel lago Maggiore (Dueri ed altri, 2005); la variabilità spazio-temporale dell'atrazina, della simazina e del terbuthylazine (s-triazine) in Sacca di Goro (Carafa ed altri, 2006) accoppiato con un modello idrodinamico 3D (COHERENS); e per studiare i cambiamenti continui dei POPs ed il ruolo della turbolenza in una colonna di acqua standard 1D per PCBs (Jurado ed altri, 2007), PAHs, PBDEs e PCDD/Fs (Marinov ed altri, 2007).

Il modello considera input atmosferici (deposito secco e umido, volatilizzazione) e scambi con la superficie dei sedimenti come limiti dove si simulano le concentrazioni nella colonna di acqua (dissolte, legate al DOC e al particolato) così come nei sedimenti (fig. 10).

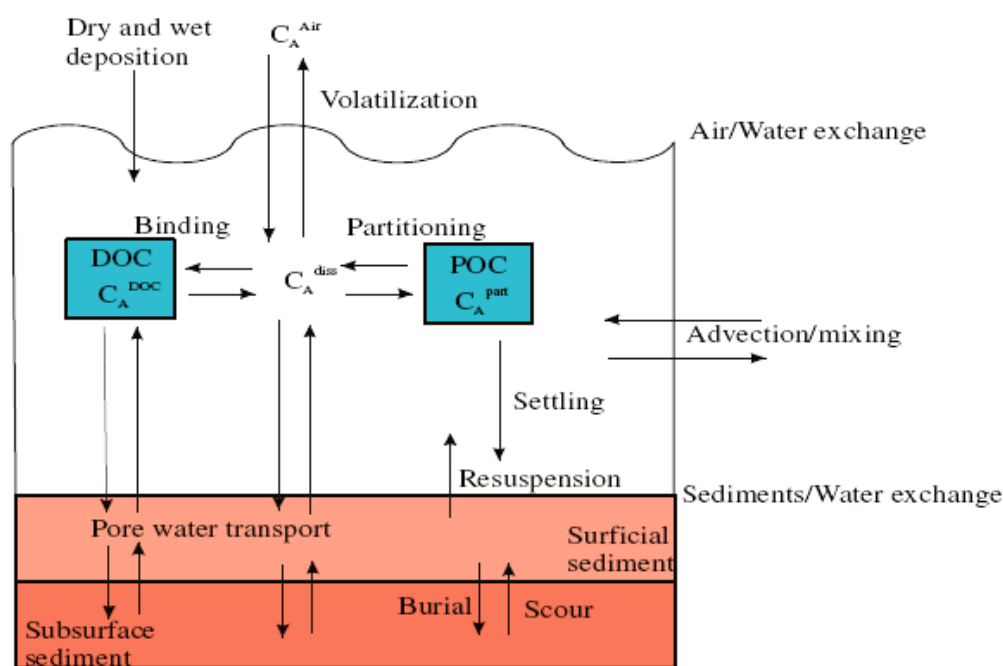


FIG. 10: Processi del fate and transport model e compartimenti ambientali.

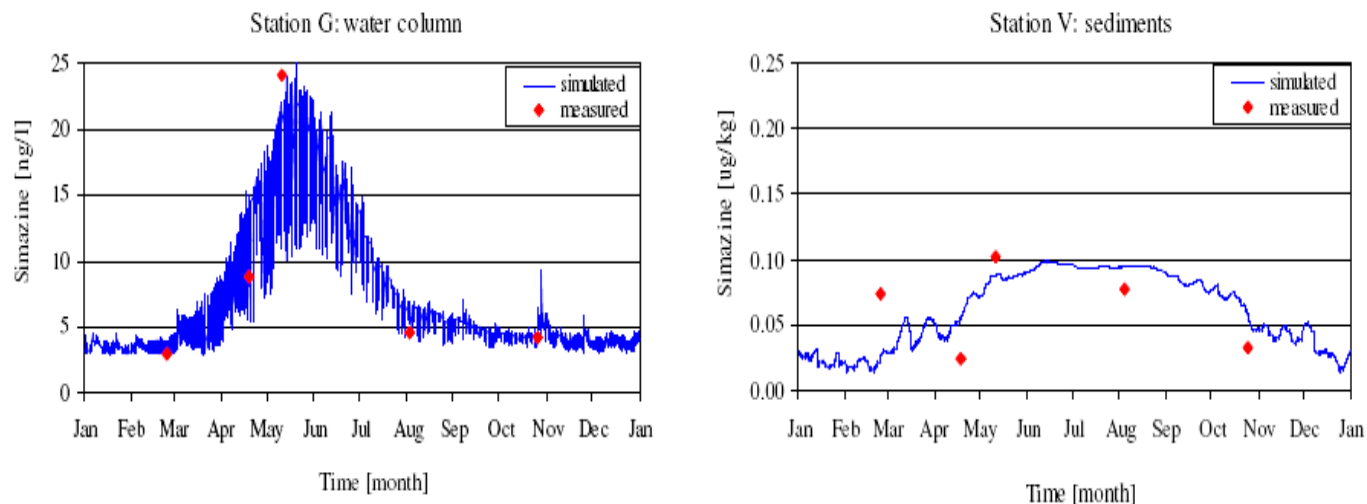


Figure 11. Evoluzione temporale delle concentrazioni della Simazina nella colonna d'acqua e nei sedimenti. (Carafa *et al.*, 2006). I punti corrispondono ai valori misurati.

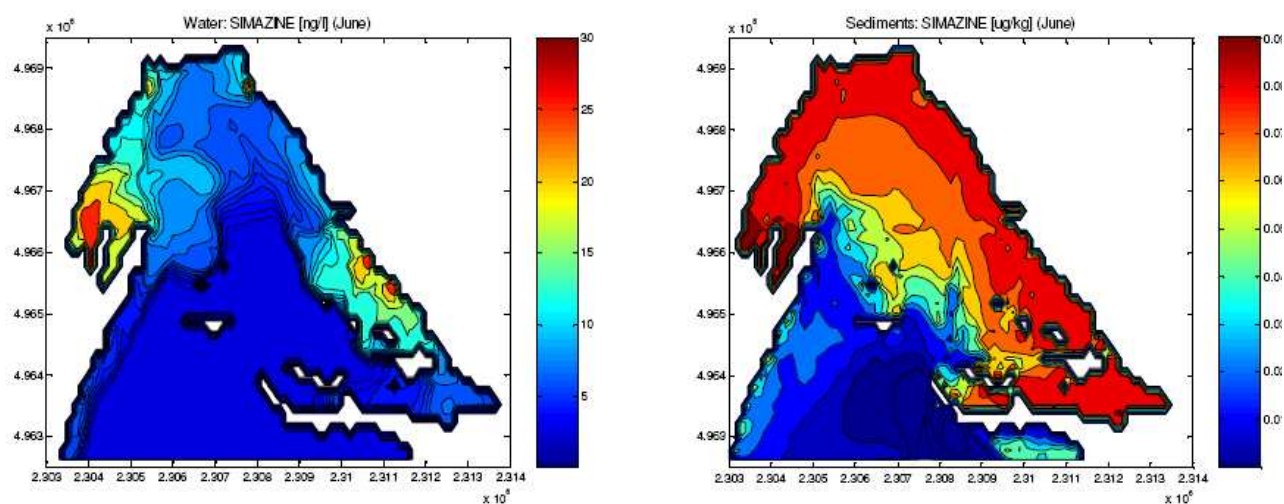


Figure 12. Distribuzione spaziale delle concentrazioni della Simazina nella colonna d'acqua e nei sedimenti (Carafa *et al.*, 2006).

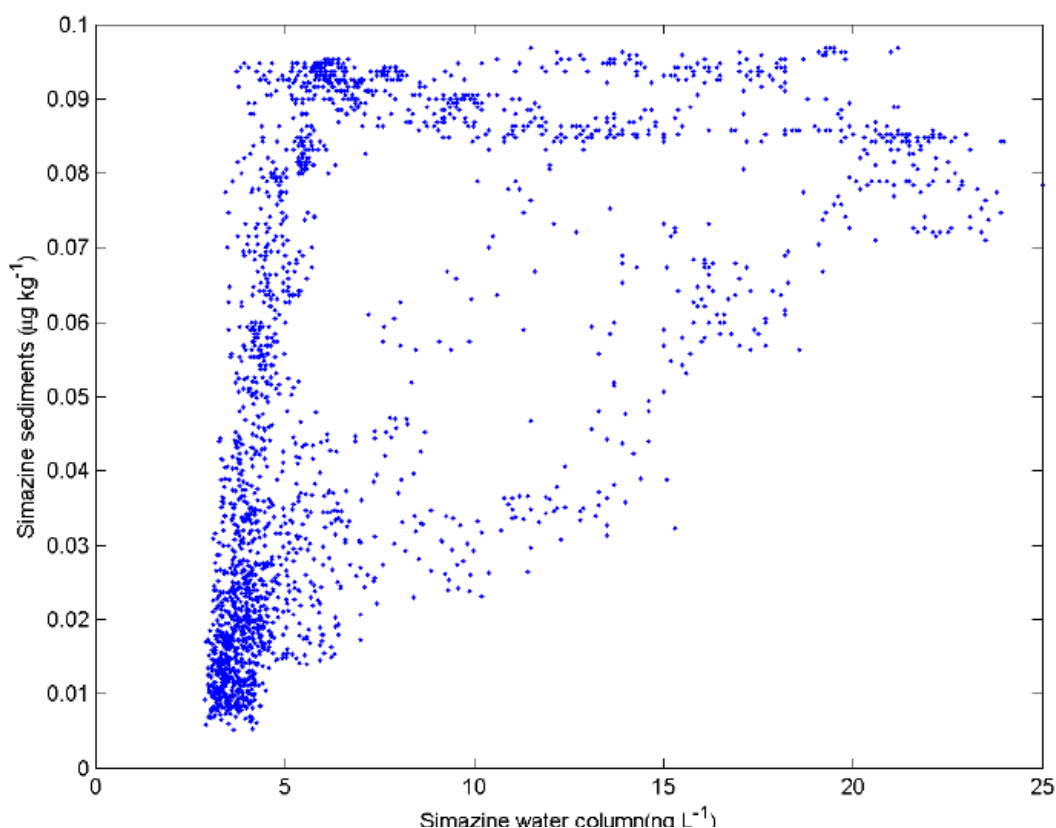


Figura 13. Concentrazioni simulate nella colonna di acqua e nei sedimenti alla stazione di Giralda nella laguna litoranea del Sacca di Goro (vedi Carafa ed altri, 2006).

La Figura 13 mostra i valori simulati delle concentrazioni della simazina nella colonna d'acqua e nei sedimenti in Sacca di Goro (Italia) e come è evidente non c'è correlazione fra entrambe le concentrazioni: nonostante il Sacca di Goro sia un corpo d' acqua poco profondo, la cui profondità media è 1.5 m, ha un tempo di residenza dell'acqua di 1-2 giorni in media (Marinov ed altri, 2006). Risultati simili sono stati trovati sperimentalmente (Carafa ed altri, 2007).

Anche per gli altri antiparassitari polari simulati, cioè atrazina, terbuthylazina, alacloro sono stati ottenuti risultati analoghi.

La forma di questa figura sembra corrispondere ad un certo comportamento ciclico dinamico. Comunque, è stato osservato che non è possibile, dato un certo valore di concentrazione nella colonna d'acqua o nel sedimento, predire l'altra poiché sia le alte che basse concentrazioni possono essere possibili. Ciò è probabilmente dovuto alla forte influenza dello spartiacque che rifornisce i prodotti di protezione delle piante immagazzinati nei relativi terreni agricoli dopo un modello stagionale tipico .

Sacca di Goro è un corpo idrico con acque molto basse; quindi è un sistema in cui la colonna ed i sedimenti di acqua sono in contatto.

Un modello idrodinamico 1D è stato sviluppato per analizzare l'influenza del mescolamento (mixing) verticale sulla distribuzione dei POPs nella colonna d'acqua (Jurado et al., 2007; Marinov et al., 2007)

Esso è adeguato per le aree marine aperte, dove il trasporto atmosferico è la strada principale per l'introduzione degli inquinanti. (Tolosa et al, 1997).

Se consideriamo l'ambiente marino, come nel modello 1D è possibile vedere che le concentrazioni nella colonna di acqua non sono omogenee: ci sono già differenze nella colonna d'acqua stessa (Fig. 14). Ciò è più evidente per gli agenti inquinanti che raggiungono l'acqua attraverso l'atmosfera.

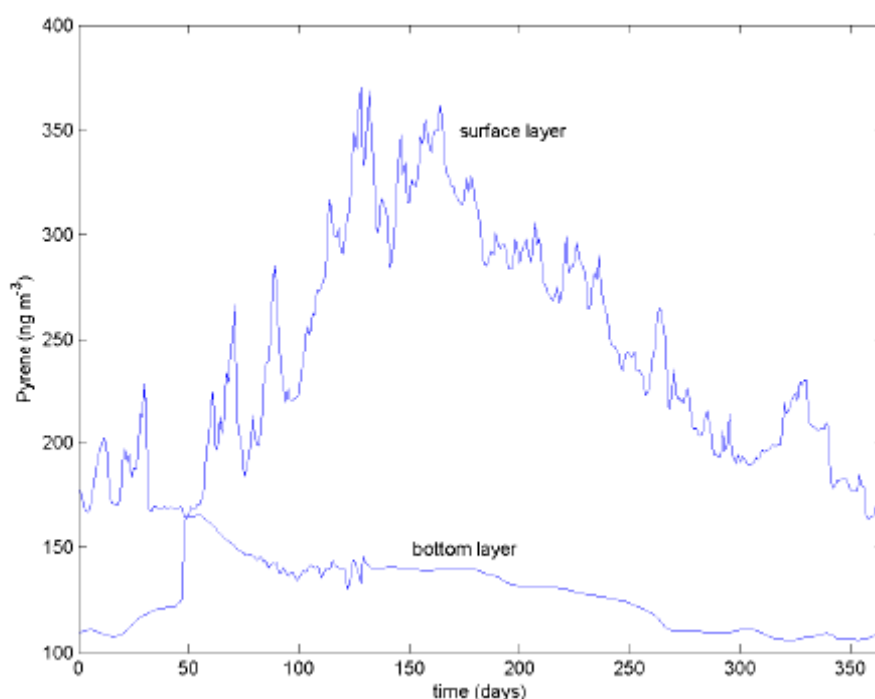


Fig.14. Concentrazioni simulate del Pirene, in superficie (1m di profondità) e sul fondo (50 m di profondità) in un modello 1D della colonna d'acqua.

In uno studio sui PCBs (Jurado ed altri, 2007), le concentrazioni più alte sono state osservate sia in basso che in alto nella colonna d'acqua mentre le concentrazioni minori sono state trovate nel mezzo. Ciò è stato confermato dai profili di concentrazione misurati in parecchie campagne sperimentali (Wurl e Obbard, 2006). Gli stessi effetti sono stati ottenuti simulando i PBDEs, PAHs e PCDD/Fs. In questo caso, è già difficile valutare quale siano i rapporti fra le concentrazioni nella colonna di acqua. Tuttavia un importante aspetto dal punto di vista del monitoraggio è che i POPs dovrebbero essere campionati alla superficie e/o vicino al sedimento e che esiste un'alta variabilità temporale e spaziale.

7. CONCLUSIONI

Gli Standard di qualità rappresentano uno degli elementi richiesti per la valutazione del rischio derivante da una contaminazione dei sedimenti.

Per i composti inorganici, il metodo EqP fornisce risultati che dipendono fortemente dai parametri sito-specifici (es. pH) ed in particolare dalla scelta del valore limite per le acque superficiali.

Va per di più chiarito come descrivere la “ripartizione” tra acqua interstiziale e colonna d’acqua. Il valore dello standard dipenderà anche dal ruolo ad esso assegnato dalla normativa (obiettivo di qualità a medio-lungo termine o valore di screening nell’ambito di piani di gestione dei sedimenti) e da valutazioni di sostenibilità ambientale ed economica.

Il metodo di partizione è stato proposto per calcolare gli standard di qualità dei sedimenti a partire da EQS dall’acqua, ma il coefficiente di partizione dipende fortemente dalle caratteristiche del sedimento ed i risultati danno indicazioni sullo stato contaminativo delle acque interstiziali che è ben diverso dai valori che assume la colonna d’acqua. Ciò fa ritenere che i risultati sono forse eccessivamente cautelativi in rapporto alla situazione reale.

L’applicazione del metodo dell’equilibrio di partizione richiederebbe la descrizione dei sedimenti in funzione delle caratteristiche fisiche (granulometria, composizione, temperatura), chimiche (contenuto materiale organico, carbonio, pH, redox, ecc.) e biologiche come per la bioturbazione, che al momento non sono ottenute dal monitoraggio ambientale standard.

Questa metodologia è largamente adottata dall’EPA (Environmental Protection Agency) che la utilizza per stabilire i livelli di qualità dei sedimenti in rapporto agli standard delle relative acque superficiali.

Inoltre, nei sistemi altamente variabili come le acque di transizione e costiere, l’approccio dello stato di equilibrio non riflette le concentrazioni ambientali e pertanto devono essere considerati i meccanismi che agiscono nei sistemi dinamici.

Dall’analisi di dati sperimentali e simulati (Dueri et al., 2008) è evidente che anche se esiste un accoppiamento fra la colonna d’acqua ed i sedimenti, non è possibile valutare la condizione chimica di qualità dei sedimenti in base ai dati della colonna d’acqua e vice-versa. Dal momento che EQS sono stati definiti per la colonna d’acqua e questi valutano soltanto la conformità con la buona condizione chimica delle acque di superficie. Se EQS dovessero essere definiti per i sedimenti, questi EQS non rifletteranno sistematicamente la qualità dell’acqua di superficie e quindi non possono essere usati a questo fine. Tuttavia, è chiaro che la buona qualità chimica di un corpo dell’acqua dipenderà dalla buona qualità chimica di entrambi.

Dal momento che la biodisponibilità e la tossicità sembrano essere collegate con la frazione dissolta dell'agente inquinante, il metodo più adatto sarebbe effettuare misure direttamente nell'acqua interstiziale.

Se l'acqua interstiziale non può essere misurata, si potrebbe applicare quindi l'approccio della partizione per passare alle concentrazioni nel sedimento. Tuttavia, in questo caso un'incertezza supplementare si aggiunge alla procedura e quindi è necessario elaborare nuove tecniche e migliori databases dal momento che le previsioni differiscono di diversi ordini di grandezza. Ciò non è opportuno per stabilire EQS.

BIBLIOGRAFIA

Direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque

Direttiva 2008/105/Ce del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativa a 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, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio

Decreto legislativo 29 Aprile 2006, N 152.

Decreto del ministero dell'ambiente n° 56 del 14 Aprile 2009.

Baciacchi R., Zingaretti D., Costa G.. *Standard di qualità di sedimenti fluviali lacuali. Criteri e proposta. Fase1: Quadro normativo di riferimento per i sedimenti di acque interne.* Dipartimento di Ingegneria Civile – Università degli studi di Roma Tor Vergata (2009).

Baciacchi R., Zingaretti D., Costa G.. *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).

Bonomo L., Careghini A., Saponaro S., “*Introduzione al problema dei sedimenti contaminati* “ *presentato al convegno sul tema “sedimenti contaminati: situazione e prospettive”* il 27 settembre 2007 all'interno del Remediation Technologies REMTECH 2007.

Cairns, J., Jr., A.V. Nebeker, J.H. Gakstatter and W. Griffis. 1984. Toxicity of copper-spiked sediments to freshwater invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.*, 3: 435-446.

Carafa, R., Marinov, D., Dueri, S., Wollgast, J., Ligthart, J., Canuti, E., Viaroli, P. and Zaldívar, J. M., 2006. A 3D hydrodynamic fate and transport model for herbicides in Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic). *Marine Pollution Bulletin*.

Carafa, R. Distribution, fate and bioaccumulation of selected herbicides in the Sacca di Goro lagoon: coupled experimental and modeling approaches. PhD Thesis, Parma University. 2007; P.150.

Chapman, P.M. 1987. Marine sediments toxicity tests. In: *Symposium on Chemical and Biological Characterization of Sludges, Sediments, Dredge Spoils and Drilling Muds*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. ASTM STP 976: 391-402.

Ciborowski, J.J.H. and L.D. Corkum. 1988. Organic contaminants in adult aquatic insects of the St. Clair and Detroit rivers, Ontario, Canada. *J. Great Lakes Res.*, 14: 148-156.

Cook P.M., Carlson A.R., Lee H., 1992. *Tissue residue approach. Sediment classification methods compendium*, capitolo 7. EPA 823-R-92-006. Preparato da USEPA Office of Water, Washington D.C.

Dachs, J., Eisenreich, S., Baker, J. E., Ko, F.-C. and Jeremiason, J. D., 1999. Coupling of phytoplankton uptake and air-water exchange of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3653-3660.

Dachs J., Lohmann, R., Ockenden, W. A., Eisenreich, S.J. and Jones, K. C., 2002. *Oceanic Biogeochemical Controls on Global Dynamics of Persistent Organic Pollutants*. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4229-4237.

Di Toro D.M. et al., 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for non-ionic organic chemicals using equilibrium partitioning, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 1541-1583.

Dueri, S., Zaldívar, J.M. and Olivilla, A., 2005. *Dynamic modelling of the fate of DDT in lake Maggiore: Preliminary results*. EUR report n° 21663. JRC, EC. pp. 33.

Dueri S., Castro-Jiménez J., José-Manuel Zaldívar Comenges J-M. 2008. *On the use of the partitioning approach to derive Environmental Quality Standards (EQS) for persistent organic pollutants (POPs) in sediments: A review of existing data*. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 403 (2008) 23-33.

Farley, K. J., Thomann, R. V., Cooney III, T. F., Damiani, D. R., Wands, J. R., 1999, An integrated model of organic chemical fate and bioaccumulation in the Hudson River Estuary. The Hudson River Foundation, pp 170.

Giesy, J.P., R.L. Graney, J.L. Newsted, C.J. Rosiu, A. Benda, R.G. Kreis, Jr. and F.J. Horvath. 1988a. Comparison of three sediment bioassay methods using Detroit River sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 7: 483-498

Giesy, J.P. and R.A. Hoke. 1989. Freshwater sediment toxicity bioassessment: rationale for species selection and test design. *J. Great Lakes Res.*, 15: 539-569.

Giesy, J.P. and Hoke R.A. 1990. Freshwater Sediment Quality Criteria: Toxicity Bioassessment. In: Baudo R., Giesy J. and Muntau H. *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants*. Lewis Publ.: 265-348.

Hansen D.J., Berry W. J., Mahoney J. D., Boothman W. S., Di Toro D.M., Robson D.L., Ankley G. T., Ma D., Yan Q., Pesch C. E., 1996. *Predicting the toxicity of metal contaminated field sediments using interstitial concentration of metal and acid- volatile sulfide normalizations*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 2080-2094.

Harsen D. J. et al., 2005. *Procedures for the derivation of Equilibrium partitioning sediments benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc)*, preparato per U.S. EPA, EPA/600/R-02/011

Jurado, E. Zaldivar, J.M., Marinov, D. and Dachs, J. 2007. *Fate of persistent organic pollutants in the water column: Does turbulent mixing matter?* Marine Pollution Bulletin.

Knight, A.W. 1984. *The evaluation of contaminated sediments employing selected benthic freshwater invertebrates*. Final Report of the USEPA Cooperative Agreement No. CR -808424. University of California, Davis, CA. USEPA, Environmental Research Laboratory, Corvallis, OR

Kraaij R, Mayer P, Busser FJM, van het Bolscher M, Seinen W, Tolls J, et al..2003. *Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work — a data analysis*. Environ Sci Technol 2003;37:268–74.

Lee, G.F., R.A. Jones, F.Y. Saleh, G.M. Mariani, D.H. Homer, S.S. Butler and P. Bandyopadhyay. 1978. *Evaluation of the Elutriate Test as a Method of Predicting Contaminant Release During Open Water Disposal of Dredged Sediment and Environmental Impact of Open Water Dredged Material Disposal. Volume II: Data Report*. U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS. Technical Report D78-45.

Lu X, Reible DD, Fleeger JW. 2004. Bioavailability and assimilation of sediment-associated benzo[a]pyrene by *Ilyodrilus templetoni* (Oligochaeta). Environ Toxicol Chem. 2004;23:57–64

Lu X, Reible DD, Fleeger JW.2006. *Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in field-contaminated Anacostia river (Washington, DC) sediment*. Environ Toxicol Chem 2006;25 (11):2869–74.

Marinov, D., Norro, A. and Zaldívar, J. M., 2006. Application of *COHERENS* model for hydrodynamic investigation of *Sacca di Goro* coastal lagoon (Italian Adriatic Sea shore). Ecol. Model. **193**, 52-68.

McDonald D.D., 1994. *Development of an approach to assessing sediment quality in Florida coastal waters, Volume II: Development of The Sediment Quality Assessment Guidelines*.

McDonald D.D., Ingersoll C. G. e Berger T.A.,2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for fresh water ecosystem, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 39, 20-31.

Malueg, K.W., G.S. Schuytema, J.H. Gakstatter and D.F. Krawczyk. 1983. Effect of *Hexagenia* on *Daphnia* response in sediment toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2: 73-82.

Nebeker, A.V., J.K. Marchini S.. *Ecotossicologia e qualità delle acque*. Ann Ist Super Sanità 2005;41(3):371-379

Persson NJ, Bucheli TD, Gustafsson O, Broman D, Næs K, Ishaq R, et al. *Testing common sediment-porewater distribution models for their ability to predict dissolved concentrations of POPs in The Grenlandsfjords, Norway*. Chemosphere 2005a;59:1475–85.

Salomons, W., N.M. de Rooij, H. Kerdijk and J. Bril. 1987. *Sediments as a source for contaminants*. Hydrobiologia, 149: 13-30.

Schloesser, D.W. 1988. *Zonation of mayfly nymphs and caddisfly larvae in the St. Marys River*. J. Great Lakes Res., 14: 227-233.

Tessier, A. and P.G.C. Campbell. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. Hydrobiologia, 149: 43-52.

Thresholds of Environmental Sustainability, Integrated Project, Stream 2 – D2.6.1. *The use of models for ecological risk assessment in coastal ecosystems: Thresholds point of view*. Start date of project: 1st of January 2005, Duration: 48 months.

U.S. EPA. 1998. *EPA's Contaminated Sediment Management Strategy*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. EPA 823/R-98/001.

U.S. EPA. 2003. *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Dieldrin*. EPA/600/R-02/010

U.S. EPA. 2003. *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Endrin*.

Wenning RJ, Batley GE, Ingersoll CG, Moore DW (Ed.). *Use of sediment quality guidelines for the assessment of contaminated sediments*. Pensacola (Florida): Society of Environmental Toxicology and Chemistry; 2005.

Wurl O, Obbard JP. *Distribution of organochlorine compounds in the sea-surface microlayer, water column and sediment of Singapore's coastal environment*. Chemosphere, 2006;62:1105–15.