

Criteri di qualità dei sedimenti e metodiche innovative di caratterizzazione per valutare la biodisponibilità dei contaminanti

Renato Baciocchi

Università degli Studi di Roma «Tor Vergata»

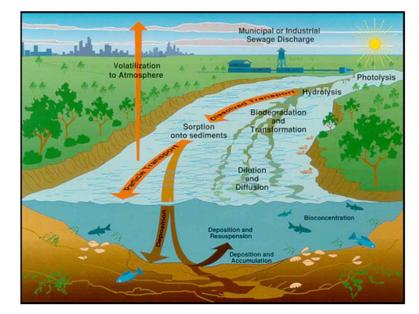
Mantova, 17 Ottobre 2018

Qualità dei sedimenti

 La definizione dello stato qualitativo dei sedimenti presenta grande importanza sia per la classificazione ambientale dei corpi idrici che per la scelta delle procedure gestionali da adottare durante le attività di dragaggio.

 La definizione dello stato di inquinamento può venire da molteplici linee di evidenza (LOE) e dal peso relativo attribuito a ciascuna linea

(WOE).



Qualità dei sedimenti: SQG

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

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

Applicazione:

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

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

Principali metodi utilizzati per la definizione di SQG

Approcci:

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

Risanamento delle aree lacuali all'interno di siti contaminati

Approcci teorici

Denominazione	Approccio	SQG	Descrizione
Sediment Background Approach	Livelli di fondo naturale	SBA	Le caratteristiche chimiche dei sedimenti sono confrontate con quelle dei campioni di riferimento. Se i campioni di sedimento non presentano concentrazioni superiori a quelle di riferimento non sono classificati come pericolosi
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
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
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 il contaminante in base ai criteri di qualità delle acque
Acid Volatile Sulfides	Contenuto di sulfuri 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
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

Approcci empirici

Denominazione	Approccio	SQG	Descrizione
Screening Level Concentration (SLC)	Concentrazioni del livello di screening	LEL/SEL MET/TET	Il SLC è una stima della più alta concentrazione di un contaminante che può essere tollerata da una determinata percentuale di una specie bentonica. Viene valutata solamente la presenza o assenza di una specie.
Apparent Effects Threshold	Soglia degli effetti apparenti	i 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.
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.

Approcci combinati

Denominazione	Approccio	SQG	Descrizione
Effect Range Approach	Range di effetto	ERL/ERM	I valori dell' intervallo di effetto inferiore (ERL) e dell'intervallo d'effetto medio (ERM) vengono calcolati aritmeticamente da un database creato dall'unione dei dati sugli effetti chimici e biologici, includendo i dati di prove in campo e in laboratorio e i modelli dell'EqP.
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.
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.

Approccio Consensus Based (MacDonald et al., 2000)

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

Approccio dell'Equilibrio di Ripartizione

- Assume che la concentrazione di una sostanza in un determinato comparto (sedimento o acqua interstiziale) possa essere derivata in base alle proprietà chimico-fisiche della sostanza nell'ipotesi che lo scambio tra i due comparti avvenga in condizioni di equilibrio.
- Permette di ricavare per ogni sostanza di cui sia noto il meccanismo di ripartizione (interazione con la frazione organica del sedimento) criteri di qualità dei sedimenti in base ai criteri di qualità stabiliti per le acque.

SQG [
$$\mu g/kg_{sed}$$
] = $WQG \cdot K_p$
 $K_p = f_{oc} \cdot K_{oc}$

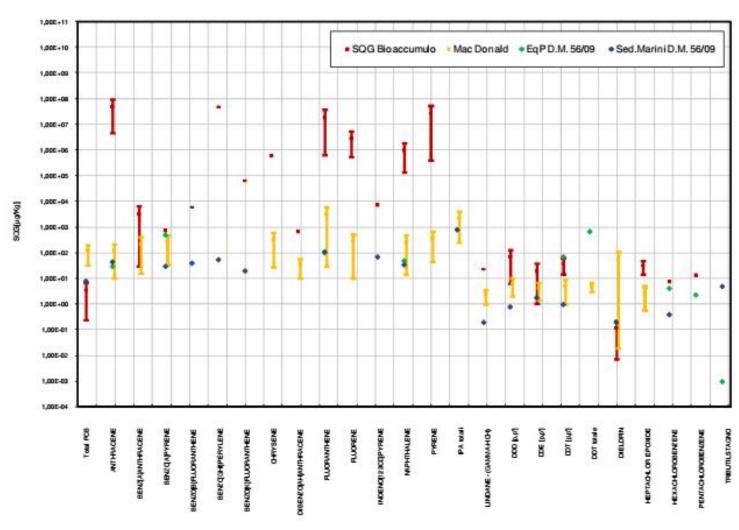
- > WQG: water quality guidelines, linee guida per la qualità delle acque [μg/l];
- ➤ K_p: coefficiente di ripartizione sedimento-acqua [l/kg _{sed.}];
- ightharpoonup f_{oc}: frazione di carbonio organico [Kg_{c.o.}/Kg_{sed}];
- $ightharpoonup K_{oc}$: coefficiente di ripartizione del carbonio organico della sostanza esaminata [l/kg_{CO}] può essere ricavato a partire dal K_{ow} (coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua).

Qualità dei sedimenti: quadro normativo

- ✓ GIURISDIZIONI INTERNAZIONALI: Stati Uniti (Regioni EPA), Canada, Australia e Nuova Zelanda e diversi Paesi Europei hanno definito standard di qualità per sedimenti di acque interne e marino-costiere. I criteri utilizzati dai diversi stati e regioni EPA sono diversi ed hanno portato a diversi valori di SQG.
- ✓ **COMUNITA' EUROPEA**: Direttiva 2008/105/CE ha emanato SQA (ppi aggiornati con direttiva 2013/39/UE) per acque di superficie ed ha evidenziato il ruolo chiave dei sedimenti e del biota per il monitoraggio dello stato ambientale di un corpo idrico, demandando ai singoli Stati membri il compito di stabilire gli standard di qualità relativi a queste matrici.
- ✓ **ITALIA**: Ha definito nel tempo valori di SQA per le acque di superficie (D.M. 367/03, D.Lgs. 152/06, D.M. 56/09, DL 172/15) e per i sedimenti di acque marino-costiere (D.M. 367/03, D.M. 56/09, DL 172/15) ma non per i sedimenti di acque interne.

Standard di qualità di sedimenti fluviali e lacuali. Criteri e Proposta 154 / 2011

Rapporto ISPRA



	Valore Proposto μg/kg SS	Approccio utilizzato
PCB totali	1,802	SQG-Bioaccumulo
ANTRACENE	28,642	SQG-EqP
BENZ[A]ANTRACENE	108,000	CB-TEC
BENZO[A]PIRENE	150,000	CB-TEC
CRISENE	166,000	CB-TEC
DIBENZO[AH]ANTRACENE	33,000	CB-TEC
FLUORANTENE	99,541	SQG-EqP
FLUORENE	77,400	CB-TEC
NAFTALENE	47,776	SQG-EqP
PIRENE	195,000	CB-TEC
LINDANO - (GAMMA-HCH)	2,370	CB-TEC
DDD [p,p']	4,880	CB-TEC
DDE [p,p']	3,160	CB-TEC
DDT [p,p']	4,160	CB-TEC
DDT totale	5,280	CB-TEC
DIELDRIN	0,068	SQG-Bioaccumulo
EPTACLORO EPOSSIDO	2,470	CB-TEC
ESACLOROBENZENE	4,000	SQG-EqP
PENTACLOROBENZENE	2,212	SQG-EqP

- ✓ In merito al ruolo dei valori di screening proposti nell'ambito della gestione dei sedimenti di acque interne, si propone che il loro superamento determini la necessità di mettere in atto <u>ulteriori indagini sito-specifiche</u> finalizzate a valutare l'effettivo impatto della contaminazione, considerando contemporaneamente le linee di evidenza chimiche, biologiche ed ecologiche.
- ✓ Tali indagini dovranno essere tra l'altro finalizzate alla valutazione della effettiva biodisponibilità dei contaminanti presenti mediante la stima dei fattori controllanti

- ✓ Non sono stati proposti dei valori di screening per i metalli.
- ✓ Si ritiene infatti che, seppure siano disponibili alcuni valori di SQG per un numero limitato di metalli, per tale classe di contaminanti non sia possibile proporre dei valori di screening sito-generici, in quanto l'effettiva biodisponibilità e tossicità dei metalli dipende da numerosi fattori sito specifici (frazione di carbonio organico, concentrazione di solfuri volatili, pH, condizioni RedOx, durezza delle acque, ecc.).
- ✓ Inoltre è opportuno evidenziare che i valori di fondo naturale dei metalli nei sedimenti presentano una significativa variabilità in funzione delle caratteristiche geologiche, geografiche e del grado di antropizzazione dell'area di provenienza
- ✓ Si propone dunque che i valori di screening relativi ai metalli vengano fissati su scala sito-specifica sulla base di indagini finalizzate alla definizione delle concentrazioni di fondo naturale dei sedimenti ed alla valutazione della effettiva biodisponibilità dei contaminanti presenti..

(Bio)-disponibilità dei contaminanti

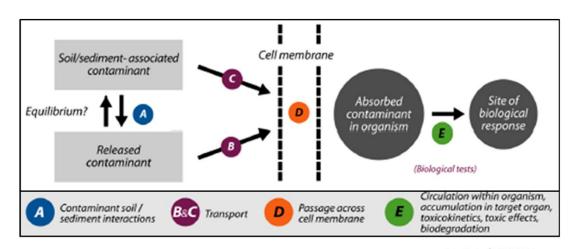
La valutazione della qualità dei sedimenti viene effettuata basandosi sulla concentrazione totale di un determinato contaminante (Ctot).





La valutazione della qualità dei sedimenti basata sulla Ctot fornisce una stima non corretta dei rischi per l'uomo e l'ambiente associati alla contaminazione.

Si dovrebbe invece tenere conto dell'effettiva (bio)-disponibilità del contaminante.

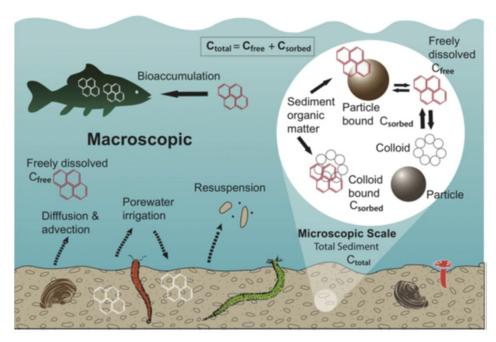


Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 10255-10264

Concentrazione (bio)-disponibile (Cfree)

I rischi potenziali per l'ambiente e l'uomo legati alla concentrazione in fase disciolta (Cfree), che è solo una frazione della Ctot, quella (bio)disponibile).

Nel sedimento, Cfree = Cpw (interstiziale)



Integr Environ Assess Manag 10, 2014-P Mayer et al.

Metodi per la misura della Cfree

Estrazione dell'acqua interstiziale (pore

water) e analisi del campione

- Estrazione di grandi volumi (complesso)
- Scarsa accuratezza (colloidi?)
- Limiti analitici non adeguati
- Necessità di estrarre l'acqua intestiziale con filtrazione, centrifugazione, leaching.
- Possibile alterazione delle condizioni geochimiche

Analisi dei contaminanti negli organismi esposti

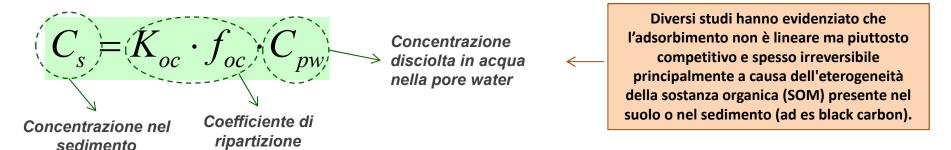
 Campionamento e analisi complessi (BASF)

Modelli di ripartizione all'equilibrio (EqP)

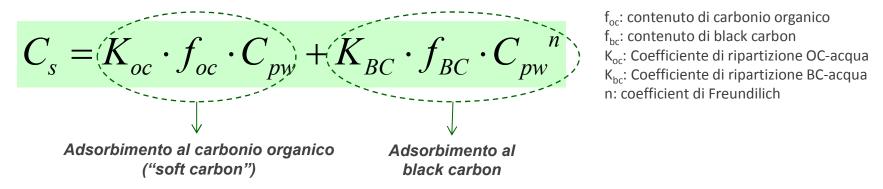
Campionatori passivi

Contaminanti organici: modelli di ripartizione

Modello di Ripartizione lineare (approccio tradizionale)



Modello di ripartizione bi-modale (Accardi-Dey et al. 2002)



Per l'applicazione è necessario conoscere il contenuto carbonio organico (foc), contenuto di black carbon (fbc), coefficiente di Freundlich (tipicamente n = 0.7 per i sedimenti) e coefficienti di ripartizione Koc e Kbc

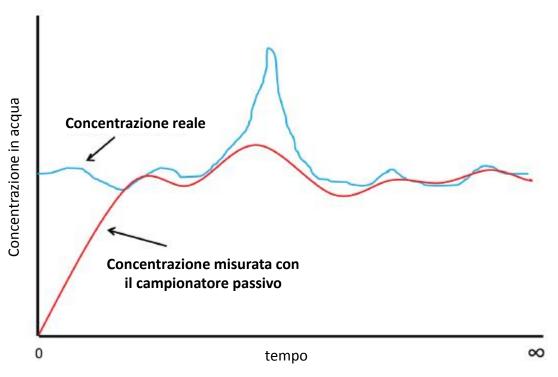






Campionatori passivi per contaminanti organici

I campionatori passivi consentono di valutare in maniera diretta la frazione mobile (Cfree) di un contaminante in una matrice ambientale. Consistono di una fase organica (film organico o polimero) che accumula i contaminanti dalla fase disciolta.





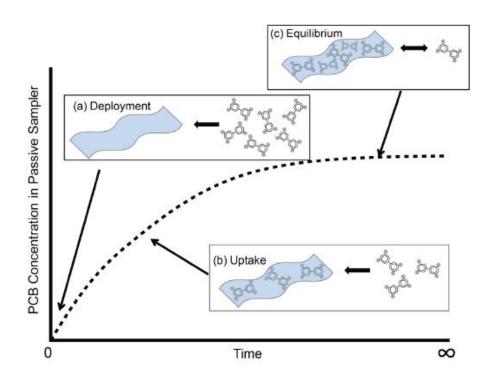
A differenza di altri tipi di campionamento (o dell'applicazione di modelli di trasporto) i campionatori passivi permettono di misurare un valore mediato su un arco temporale più lungo.





Campionatori passivi per contaminanti organici

Principio di funzionamento dei campionatori passivi: si basa sulla diffusione dei contaminanti idrofobici dalla fase acquosa al polietilene.





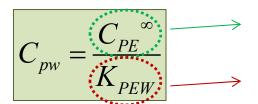
Lasciando in contatto il campionatore nella matrice da analizzare, i contaminanti presenti in fase disciolta si ripartiscono, tra la matrice ambientale ed il campionatore passivo





Campionatori passivi per contaminanti organici

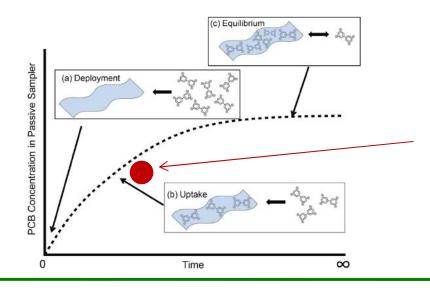
Nel caso di raggiungimento delle condizioni di equilibrio, la concentrazione disciolta in acqua può essere stimata a partire dalla concentrazione nel PE come:



Concentrazione di contaminante nel PE all'equilibrio

Coefficiente di ripartizione PE / acqua

Per tale stima è quindi necessario conoscere per ciascun contaminante target il coefficiente di ripartizione polietilene-acqua.



Per alcuni contaminanti a seconda del tipo di campionatore e delle condizioni del sito sono necessarie settimane/mesi per raggiungere una condizione di equilibrio.

Si può tenere conto di questo mediante una calibrazione del metodo in laboratorio e/o precaricando il film di PE con un composto di riferimento.

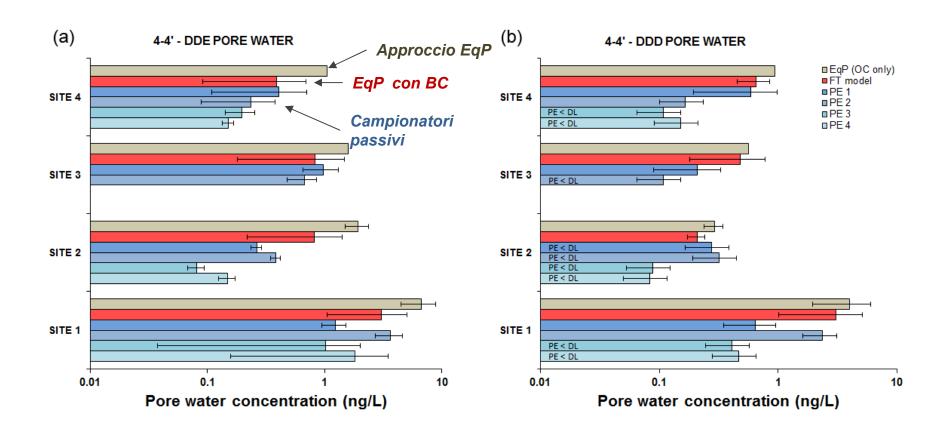
AA.VV. Remtech (2013,2015)







Campionatori passivi vs. Modello di ripartizione

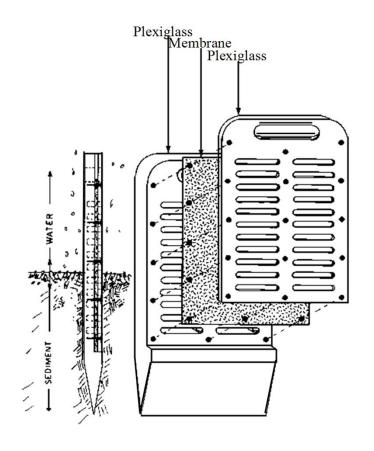


Baciocchi et al. Consoil (2013)

Campionatori passivi per contaminanti inorganici

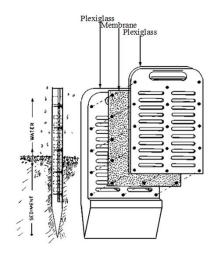
Porewater peepers (Al, As, Cd, Co, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)	Multilayer diffusion cells inserted into sediments and allowed to equilibrate with the sediment pore water. Equilibration times range from about 1 day to well over 1 month ($F=1.0\mathrm{cm}$), depending on whether the resupply of analytes from the sediment solid phase is able to sustain the pore water concentrations. The equilibration process has been modeled. Typical deployments of about 1–2 weeks are used.	(Brandl and Hanselmann 1991; Carignan et al. 1985; Hesslein 1976; Nipper et al. 2003; Teasdale et al. 2003)
Teflon sheets (Fe, Mn + associated metals)	Teflon sheets act as a "substrate" for the deposition of iron and manganese oxyhydroxides and their associated metals; useful for identifying the boundary between the oxic and sub-oxic zones and adsorption of metals to new phases.	(Belzile et al. 1989; Feyte et al. 2010; Fortin et al. 1993)
• DGT samplers (As, Cd, Cu, Co, Hg, Ni, Pb, V, Zn)	ogt deployments within sediments are influenced by sediment response to depletion of analytes in the pore waters. The mobilization of metals from sediment solid phase can lead to pore water concentrations being fully or partially sustained. The response of sediment to DGT measurements has been characterized by several models, including interpretation of micro-niche responses. Metal pore water distributions can be determined at high resolution and in 2 dimensions.	(Davison et al. 2000; Davison et al. 1997; Stahl et al. 2012; Zhang et al. 1995)
Diffusive equilibration in a thin film (DET) samplers (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Re, U, Zn)	An equilibrium passive sampler that uses a thin layer of hydrogel as the sampling media. Deployed in unconstrained or constrained modes, with the former requiring fixing to minimize diffusional relaxation and the latter using compartments. Can be used to make measurements of 2-dimensional pore water distributions at high resolution.	(Davison and Zhang 1994; Fones et al. 2001; Krom et al. 1994; Yu et al. 2000)

Peepers per acque interstiziali

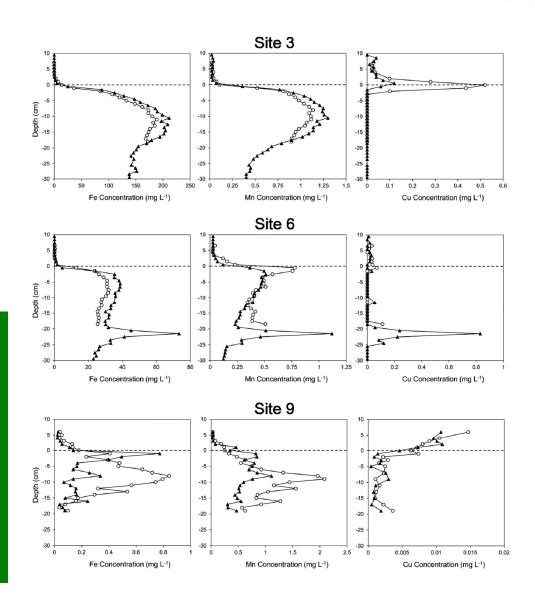


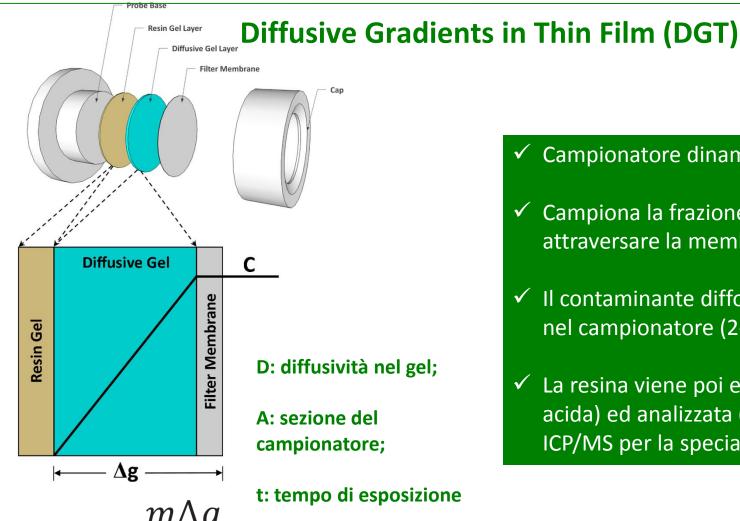
- ✓ Campionatore all'equilibrio
- ✓ Frame in Plexiglass che racchiude una membrana (polysulfone) immersa in acqua ultrapura
- ✓ Inserito nel sedimento ed esposto per giorni/settimane fino all'equilibrio
- ✓ Il campionatore è dotato di molte finestre di campionamento e quindi consente di ricostruire i profili di concentrazione con la profondità
- ✓ Al termine del campionamento, la membrana viene sottoposta ad estrazione in ambiente acido per determinare il contenuto di metalli
- ✓ E' anche possibile campionare l'acqua all'interno del peeper e avere una misura diretta dell'acqua interstiziale

Peepers per acque interstiziali



- ✓ Integrated Env. Assess. Mgt. 10(2) 179-196
- ✓ Profili di concentrazione in tre siti (Australia)
- ✓ Peepers con 26 camere e risoluzione di 1 cm



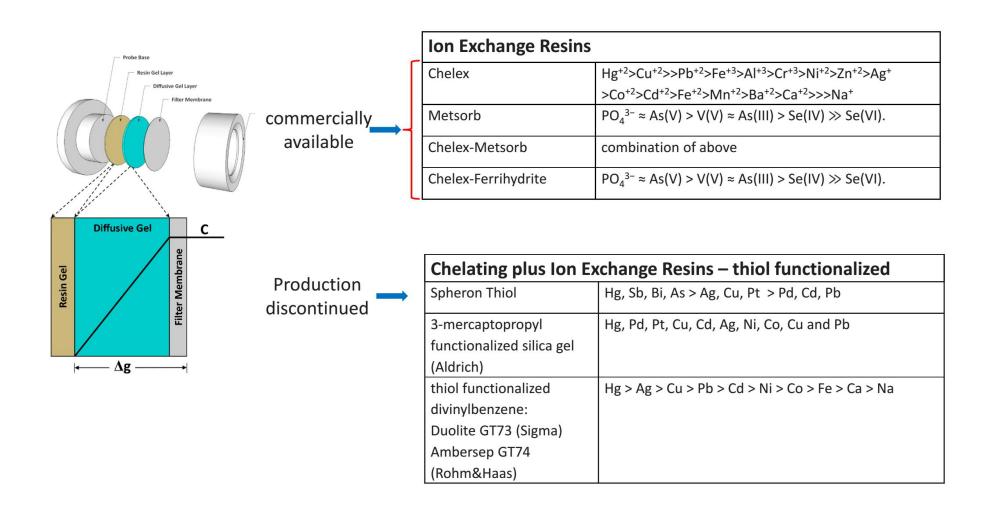


- ✓ Campionatore dinamico
- ✓ Campiona la frazione in grado di attraversare la membrana (0.45 um);
- ✓ Il contaminante diffonde dall'acqua nel campionatore (2-6 settimane)
- ✓ La resina viene poi estratta (digestione acida) ed analizzata (ICP/MS o LC-ICP/MS per la speciazione)

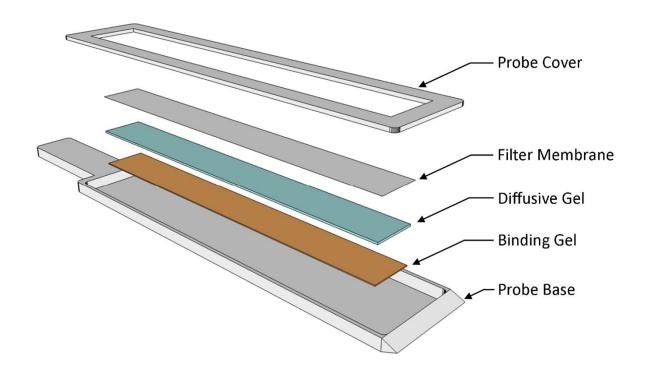
m: massa metallo nella

resina

Diffusive Gradients in Thin Film (DGT)

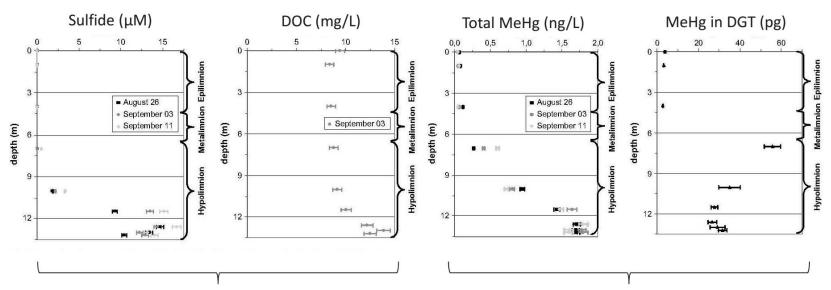


Diffusive Gradients in Thin Film (DGT) (sediment deployment)



Diffusive Gradients in Thin Film (DGT)

Applicazioni alla misura del Mercurio (colonna d'acqua)



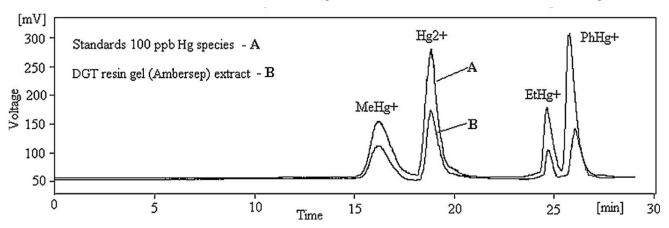
Sulfide and DOC are strong ligands for MeHg, expected to drive overall speciation at depth.

The increase in total MeHg and drop in free MeHg at depth correlate with close to 100% of MeHg bound to ligands at depth.

- ✓ Clarisse et al. (2009) Environmental Pollution 157: 987-993
- ✓ Misura del metilmercurio totale e «disponibile (free)» mediante DGT
- ✓ Resina: 3-mercaptopropyl functionalized (Aldrich)
- ✓ Metilmercurio «free» diminuisce all'aumentare di solfuri e DOC (legano Hg)

Diffusive Gradients in Thin Film (DGT)

Applicazioni alla misura del Mercurio (prove di laboratorio su campioni acquosi)



Mercury species	CDGT [µgL 1]	Cdirect [µgL 1]	
Hg ²⁺	5.3 ± 0.2	5.0 ± 0.3	
CH ₃ Hg ⁺	5.4 ± 0.1	5.1 ± 0.3	
C ₂ H ₅ Hg ⁺	5.0 ± 0.4	5.1 ± 0.4	
C ₆ H ₅ Hg ⁺	4.7 ± 0.3	4.9 ± 0.3	

- ✓ Pelcova et al. (2015) Anal.Chim.Acta 866: 21-26
- ✓ Misura di diverse specie di Mercurio
- ✓ Resina: Duolite (Sigma) e Ambersep (Rohm e Haas)
- ✓ Buon accordo tra misure DGT e misure dirette / speciazione corretta

Conclusioni

- ✓ Gli Standard di qualità rappresentano solo uno degli elementi utili alla valutazione degli impatti derivanti dalla contaminazione di sedimenti e vanno accoppiati con altri criteri di qualità.
- ✓ Andrebbero evitati valori sito-generici e riferimenti a normative terze (vedi CSC suoli, purtroppo spesso usati come riferimento), ma va più in generale superato il riferimento alla concentrazione totale.
- ✓ Occorre introdurre i concetti di (bio)-disponibilità e stimare la concentrazione disponibile (Cfree)
- ✓ I campionatori passivi sono già una opzione riconosciuta per la valutazione della disponibilità dei composti organici (PCB, IPA, DDT)
- ✓ Risulta utile testare e validare i campionatori passivi, come Peepers e DGT, anche per i metalli e in particolare per il Hg, che possono fornire una delle linee di evidenza su cui basare le decisioni sulla gestione dei sedimenti