

Le Sostanze Prioritarie nel biota: criteri per il monitoraggio e i metodi di analisi

Stefania Balzamo^{1*}, Mario Carere², Fulvio Ferrara²,
Stefano Macchio¹, Stefano Polesello³, Marianna Rusconi³, Sara Valsecchi³

1 ISPRA -Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale – Via V. Brancati, 48 – 00144 Roma, Italia

2 ISS – Istituto Superiore di Sanità – Viale Regina Elena 299, 00161 - Roma, Italia

3 IRSA CNR – Istituto di ricerca sulle acque – Consiglio Nazionale delle Ricerche, via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB), Italia

* Referente per la corrispondenza: stefania.balzamo@isprambiente.it

Pervenuto il 10.3.2017; accettato il 20.3.2017

Riassunto

Il Gruppo di Lavoro congiunto CNR-IRSA, ISS e ISPRA ha redatto una linea guida per definire i criteri di monitoraggio delle sostanze prioritarie nel biota. Successivamente la linea guida è stata presentata alle ARPA/APPA per commenti ed in seguito revisionata e pubblicata sul sito web dell'ISPRA.

Il documento è organizzato in due parti: la prima definisce i criteri per il monitoraggio delle sostanze prioritarie nel biota e stabilisce i criteri per l'utilizzo di taxa di biota alternativi ai fini della classificazione nell'ambito della Direttiva Quadro Acque (WFD), mentre la seconda parte definisce i criteri fisico-chimici per valutare la concentrazione di piombo e nichel in base alla biodisponibilità sito-specifica nelle acque interne. I contenuti sono stati mutuati dai Guidance Document n. 25, 27, 32 e 33 prodotti in ambito Common Implementation Strategy della WFD (CIS-WFD) e rivisitati per renderli applicabili alla realtà italiana. I principali argomenti affrontati nella prima parte sono stati: la strategia di monitoraggio, la selezione delle specie di biota da utilizzare in Italia; la preparazione del campione di prova ed il calcolo degli standard di qualità ambientale (SQA) per le specie suggerite. Nella seconda parte sono stati presentati i modelli utilizzati a livello comunitario per calcolare la frazione biodisponibile di un elemento a partire esclusivamente da misure chimiche.

PAROLE CHIAVE: Sostanze prioritarie / Direttiva Quadro Acque (WFD) / Biota / Standard di Qualità Ambientale (SQA) / Biodisponibilità

Priority Substance in biota: monitoring and analytical methods

The Guideline on monitoring of priority substances in biota has been drafted by a Working Group of experts of three Italian National Research Institutes namely CNR-IRSA, ISS and ISPRA; then it was shared by the Regional Environmental Agencies for comments and successively was published on the ISPRA web site. The guideline is organized in two parts: the first describes the criteria for the monitoring of priority substances (13) in biota under Water Framework Directive and defines the alternative taxa of biota in order to classify the chemical status in the Italian surface water bodies. The guideline content has been derived from the Guidance Documents n.°25, 27, 32 and 33, published by Common Implementation Strategy della WFD (CIS-WFD), and adapted to the Italian situation. The second part of the guideline describes the physico-chemical criteria to assess the Lead and Nickel concentrations respect to the site-specific bioavailability calculated through the use of the most advanced models available at European level.

KEY WORDS: Priority Substances / Water Framework Directive (WFD) / Biota / Environmental Quality Standard (EQS) / bioavailability

INTRODUZIONE

La Direttiva 2013/39/UE è stata recepita in Italia con il D.Lgs. 172/2015 che aggiorna la lista di sostanze prioritarie ed i relativi Standard di Qualità Ambientale (SQA) nei corpi idrici superficiali. L'art. 78–undecies, comma g recita: «*Ai fini della classificazione delle acque superficiali il monitoraggio chimico viene eseguito nella colonna d'acqua e nel biota. A tal fine, entro il*

22 marzo 2016, sulla base delle linee guida europee n. 25 - Chemical Monitoring of Sediment and Biota, n. 32 - Biota Monitoring e n. 33 - Analytical Methods for Biota Monitoring è resa disponibile una linea guida italiana, predisposta dagli istituti scientifici nazionali di riferimento, con le informazioni pratiche, necessarie per l'utilizzo di taxa di biota alternativi ai fini della clas-

sificazione. La linea guida riporta, inoltre, i riferimenti ai criteri fisico-chimici per valutare la concentrazione di piombo e nichel in base alla biodisponibilità sito-specifica nelle acque interne.»

È stata quindi redatta la Linea Guida dal titolo “Linea guida per il monitoraggio delle sostanze prioritarie (secondo D.Lgs.172/2015)” da un Gruppo di Lavoro composto da esperti di tre Istituti Nazionali di Ricerca, CNR-IRSA, ISPRA e ISS, e presentata alle ARPA/APPA per commenti ed in seguito revisionata e pubblicata sul sito web dell’ISPRA (ISPRA, 2016).

Il documento è organizzato in due parti: la prima definisce i criteri per il monitoraggio delle sostanze prioritarie nel biota e per l’utilizzo di taxa di biota alternativi ai fini della classificazione dello stato chimico dei corpi idrici italiani, mentre la seconda parte introduce criteri fisico-chimici per valutare la concentrazione di piombo e nichel in base alla biodisponibilità sito-specifica nelle acque interne. I contenuti della Linea Guida sono stati mutuati dai Guidance Document n. 25, 27, 32 e 33 redatti in ambito europeo e resi applicabili alla realtà italiana (EU, 2010; 2011; 2014a; 2014b). I principali argomenti affrontati nella prima parte sono stati: la strategia di monitoraggio, la selezione delle specie di biota da utilizzare in Italia; la preparazione del campione di prova ed il metodo per il calcolo degli Standard di Qualità Ambientale per taxa alternativi e per i diversi livelli trofici degli organismi proposti.

La seconda parte della Linea Guida è invece incentrata sul calcolo di due (Ni, Pb) dei quattro elementi in traccia (Cd, Hg, Ni e Pb) presenti nella lista delle sostanze prioritarie. Gli SQA degli elementi in traccia, sono stabiliti in termini di concentrazioni totali (intese come somma di tutte le specie presenti senza distinzione, per esempio, tra la forma ionica e i complessi inorganici od organici di un dato elemento) nella fase disciolta di campioni acquosi.

La concentrazione totale disciolta di un elemento corrisponde molto raramente alla concentrazione biodisponibile dello stesso. Infatti la frazione biodisponibile, cioè passibile di essere assunta dagli organismi ed avere effetti negativi su di essi, dipende infatti da svariati fattori ambientali (CIS-WFD Guidance Document N°27). *In primis* solo una parte della concentrazione totale di un elemento è potenzialmente biodisponibile per gli organismi biologici a causa dei fenomeni di speciazione (Semple, 2004). Un approccio che permetta di prevedere la frazione biodisponibile di un elemento a partire da misure chimico-fisiche del campione acquoso è costituito dal Biotic Ligand Model (BLM), un modello che permette di calcolare la frazione biodisponibile di un elemento a partire esclusivamente da misure chimiche. Nella seconda parte della Linea Guida viene quindi presentato e descritto un approccio che si basa su una versione semplificata di questo modello che prevede

poche misure di routine.

Poiché sia il monitoraggio ambientale sul biota che il modello per il calcolo delle frazioni del Pb e del Ni biodisponibili saranno applicati solo con il sessennio 2016-2021, i contenuti della linea guida potranno essere soggetti a revisione nel momento in cui si renderanno disponibili nuovi dati o informazioni utili alla sua implementazione.

PARTE I: CRITERI PER IL MONITORAGGIO DELLE SOSTANZE PRIORITARIE NEL BIOTA

Il ciclo dei piani di gestione dei bacini idrografici previsto da WFD è basato su un periodo di sei anni: il primo Piano di Bacino è stato inviato alla Comunità Europea alla fine del 2009, il secondo alla fine del 2015. Nel 2019 l’intera Direttiva Quadro Acque sarà soggetta ad una revisione. La direttiva 2013/39/UE e il Decreto Legislativo di recepimento (D. Lgs. 172/2015) hanno aggiornato la lista delle sostanze prioritarie, modificato alcuni degli SQA ed aggiunto una serie di SQA anche sul biota per sostanze maggiormente bioaccumulabili.

In tabella I sono riportate le sostanze prioritarie per le quali sono stati stabiliti gli SQA sul biota. L’esigenza di verificare la presenza di alcune sostanze prioritarie nel biota nasce anche dalla necessità di fornire un’alternativa alla misura delle concentrazioni nella colonna d’acqua poiché per alcune sostanze prioritarie particolarmente persistenti e tossiche i valori di SQA, espressi come concentrazioni in acqua, sono troppo bassi per essere misurati mediante la strumentazione analitica oggi disponibile, non in grado di raggiungere un Limite di Quantificazione (LoQ) pari al 30% dell’SQA, come richiesto dalla Direttiva 90/2009/CE (recepita in Italia con il D.Lgs. 219/2010). In questa tabella è riportata anche la matrice che deve essere utilizzata per il monitoraggio e per la quale sono fissati gli SQA. Nella maggior parte delle sostanze la matrice di riferimento sono le specie ittiche con un livello trofico tra 3 e 4 (come si evince dalla Tab. II). Nel caso invece degli idrocarburi policiclici aromatici i taxa di riferimento sono crostacei e molluschi poiché queste sostanze sono metabolizzate nei pesci. Per DDT, infine, sono stati adottati limiti di consumo alimentare, previsti dal regolamento europeo 1881/2006/EC e successivi aggiornamenti, da rispettare per specie ittiche considerando il diverso grado di lipidi.

La *Guidance Document No. 32 on Biota Monitoring (The Implementation of EQS_{biota}) under the Water Framework Directive* suggerisce il metodo per la correzione degli SQA_{biota} in funzione dei livelli trofici delle specie campionate e la normalizzazione dei dati in funzione del contenuto lipidico o del peso secco degli organismi.

Tab. I. Sostanze prioritarie per le quali è stabilito SQA_{Biota} secondo DLgs 172/2015

N.	Sostanza	SQA _{BIOTA} (µg/kg di peso umido)	Matrice da monitorare (secondo DLgs 172/2015)
(5)	Difenileteri bromurati (PBDE)	0,0085	<i>Pesci</i>
(9 ter)	DDT*	50	<i>Pesci (<5% grassi)</i>
(9 ter)	DDT*	100	<i>Pesci (>5% grassi)</i>
(15)	Fluorantene	30	<i>Crostacei e molluschi</i>
(16)	Esaclorobenzene (HCB)	10	<i>Pesci</i>
(17)	Esaclorobutadiene (HCBd)	55	<i>Pesci</i>
(21)	Mercurio e composti	20	<i>Pesci</i>
(28)	Benzo[a]pirene**	5	<i>Crostacei e molluschi</i>
(34)	Dicofol	33	<i>Pesci</i>
(35)	Acido perfluorottansolfonico e suoi sali (PFOS)	9,1	<i>Pesci</i>
(37)	Diossine e composti diossina-simili	0,0065 TEQ	<i>Pesci, crostacei e molluschi</i>
(43)	Esabromociclododecano (HBCDD)	167	<i>Pesci</i>
(44)	Eptacloro ed eptacloro epossido	6,7 x 10 ⁻³	<i>Pesci</i>

* Il DDT totale comprende la somma degli isomeri 1,1,1-tricloro 2,2 bis (p-clorofenil)etano (numero CAS 50-29-3), 1,1,1-tricloro-2 (o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)etano (numero CAS 789-02-6), 1,1-dicloro-2,2 bis (p-clorofenil)etilene (numero CAS 72-55-9) e 1,1-dicloro-2,2bis (p-clorofenil)etano (numero CAS 72-54-8).

** Il benzo[a]pirene può essere considerato marcatore degli altri IPA, di conseguenza solo il benzo[a]pirene deve essere monitorato per raffronto con lo SQA per il biota.

Il campionamento delle sostanze prioritarie nel biota

Il campionamento del biota deve prevedere un'appropriata progettazione del monitoraggio ed è quindi necessario tenere conto delle differenze nell'età, sesso, taglia, stato di maturità sessuale e periodo riproduttivo degli organismi utilizzati per l'analisi di tali sostanze. Poiché tutti questi fattori possono influenzare i livelli di concentrazione dei contaminanti, è necessario ridurre la naturale variabilità nell'ambito dei campioni di organismi acquatici che devono essere in una fase fisiologicamente stabile e fuori dal loro periodo di deposizione. In generale si raccomandano i seguenti criteri:

- per la selezione delle specie non dovrebbero essere utilizzate quelle minacciate o che richiedono una protezione speciale ai sensi della Direttiva Habitat o di altra normativa che ha l'obiettivo di protezione e conservazione della natura. Ad esempio l'anguilla non deve essere prevista nei programmi di monitoraggio. Il biomonitoraggio attivo¹ come, ad esempio, il trapianto di molluschi, deve essere eseguito evitando l'utilizzo di specie alloctone;
- sarebbe necessario valutare la sostenibilità dei prelievi previsti per la popolazione locale, ponendo possibilmente anche soglie di densità o abbondanza al di sotto dei quali non procedere al prelievo;

- il campionamento del biota per la classificazione dello stato chimico dei corpi idrici deve avere l'obiettivo di mantenere la continuità con i programmi di monitoraggio esistenti (ad esempio monitoraggio nell'ambito della Convenzione di Barcellona o nell'ambito della strategia marina comunitaria). I programmi di monitoraggio per lo stato chimico sul biota dovrebbero essere effettuati armonizzandoli con quelli dello stato ecologico. Quindi si possono svolgere campionamenti congiunti per lo stato ecologico (ISPRA, 2014) e per lo stato chimico o in alternativa si raccomanda, nel caso dei pesci, la sincronizzazione con i prelievi alieutici secondo il calendario ittico.

In generale è fondamentale armonizzare i programmi di monitoraggio con i controlli effettuati ai fini della pesca e della sicurezza alimentare. Conseguentemente i campionamenti effettuati ai fini della pesca dovrebbero riportare le coordinate del punto di prelievo in modo da poter fornire indicazioni utilizzabili anche ai fini del monitoraggio ai sensi della Direttiva Quadro Acque.

Inoltre, il sito di campionamento dovrebbe essere rappresentativo del tratto, e non dovrebbe differire di molto dalle caratteristiche generali del corpo idrico. Al fine della selezione dei siti dovrebbero essere rilevate le differenze tra un ambiente lotico e lenticò, fiumi con un flusso lento o veloce ed anche il comportamento alimentare delle specie.

Di seguito si forniscono alcuni esempi che soddisfano i criteri di buona pratica per il monitoraggio: la scelta finale della specie su cui realizzare effettivamente il monitoraggio è regolata da ulteriori condizioni locali,

¹ Con il termine di biomonitoraggio attivo si intende la misura della concentrazione di inquinanti in organismi acquatici non residenti ma provenienti da allevamenti e trapiantati o mantenuti in gabbie nei siti di campionamento.

come altitudine e latitudine, presenza di specie alloctone naturalizzate, etc. In tabella II vengono presentate le specie ittiche italiane suggerite per l'analisi delle sostanze prioritarie in relazione al livello trofico che rappresentano.

La scelta di tali specie permette di armonizzare, a livello italiano, i dati di monitoraggio sul biota; anche se, all'interno di ciascun piano di bacino, possono essere fatte scelte diverse qualora si evidenziassero problematiche comuni sul reperimento delle specie suggerite.

I criteri soglia utilizzati per la selezione delle specie nelle diverse zone ittiche (*Zona a Salmonidi*, *Zona a Ciprinidi Litofili*, *Zona a Ciprinidi Fitofili*, *Zona di Transizione/Costiera*) sono stati:

- Selezione delle specie autoctone
- Presenza in almeno il 50% delle regioni italiane
- Presenza in almeno il 50% delle tipologie di acque dei corpi idrici a differente velocità
- Lunghezza massima mediamente rilevabile non meno di 18 cm.

In particolare il riferimento ai 18 cm di lunghezza è il criterio che è stato adottato per individuare le specie idonee ad essere utilizzate nel campionamento. Essendo però la lunghezza totale correlata all'età (quindi al tempo che l'animale ha trascorso nelle acque che deve rappresentare) potrebbe essere utile riuscire a stabilire un intervallo di lunghezze predefinito per ogni specie candidata (in modo che i risultati siano confrontabili). È comunque possibile fornire le morfometrie degli esemplari esaminati (lunghezza totale e peso) oppure raccogliere un campione di scaglie per valutare l'esatta età dell'organismo. In questo secondo approccio si potrebbe definire la curva Lunghezza-Età sito-specifica e potrebbe essere molto interessante valutare i differenti tassi di bioaccumulo tra generazioni diverse; infatti i giovani hanno un metabolismo nettamente differente rispetto anche alla dieta seguita e ai microhabitat frequentati.

Le specie suggerite per le acque marino-costiere e di transizione, quali l'orata, il branzino e il cefalo, sono a carattere migratorio e possono essere rilevate in acque salmastre in primavera-tarda estate/autunno. Si può ipotizzare ragionevolmente che gli individui di grande taglia rinvenuti in laguna abbiano ripetuto più volte la migrazione; poiché le specie selezionate sono principalmente predatrici e tendono ad accumulare piuttosto velocemente, si presuppone che un periodo di 6-8 mesi di permanenza sia sufficiente per ottenere dati attendibili in merito al bioaccumulo delle sostanze da rilevare.

Molluschi

Anche i molluschi bivalvi sono tra i più utilizzati bioindicatori per l'assenza di meccanismi di regolazione di concentrazione interna di molte sostanze chimiche,

Tab. II. Elenco delle specie presenti nei corpi idrici italiani selezionabili per il monitoraggio

Specie ittiche selezionate	Livello trofico* (TL)
Specie di acque dolci	
Trota fario [<i>Salmo (trutta) trutta</i>]	3,4 ± 0,1
Barbo [<i>Barbus plebejus</i>]	3,1 ± 0,4
Cavedano [<i>Leuciscus cephalus cabeda</i>]	2,7 ± 0,1
Persico reale [<i>Perca fluviatilis</i>],	4,4 ± 0,0
Tinca [<i>Tinca tinca</i>]	3,7 ± 0,0
Coregone lavarello [<i>Coregonus lavaretus</i>]**	3,1 ± 0,0
Agone [<i>Alosa agone</i>]**	3,8 ± 0,4
Specie acque marino-costiere e di transizione	
Cefalo [<i>Mugil cephalus</i>]	2,5 ± 0,17
Orata [<i>Sparus auratus</i>]	3,7 ± 0,0
Spigola [<i>Dicentrarchus labrax</i>]	3,5 ± 0,50

* Il valore del Livello trofico riportato in tabella è stato ripreso dalle informazioni presenti nella banca dati FishBase (<http://www.fishbase.org>).

** Per le acque lacustri sono state inserite le specie Coregone e Agone in quanto queste specie sono state utilizzate per il monitoraggio delle sostanze pericolose nel Lago Maggiore secondo CIP AIS. Questo al fine di mantenere l'informazione comparabile all'interno della serie storica anche se il Coregone è una specie aliena e quindi non risponde ad uno dei criteri definiti per la selezione delle specie.

e per la loro capacità di accumulare metalli in tracce, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi alifatici, composti organici alogenati, pesticidi, ecc.

A causa delle loro caratteristiche biologiche ed ecologiche, le cozze (*Mytilus* spp.) sono tra gli organismi maggiormente utilizzati in oltre 50 stati negli ultimi 40 anni, fornendo un quadro integrato nel tempo delle locali contaminazioni (Cantillo, 1998). Queste specie sono anche ben caratterizzate nel loro ciclo biologico e inoltre sono disponibili diversi dati sull'influenza di fattori naturali e ambientali sul bioaccumulo. In tal senso le cozze (*Mytilus* spp.) dovrebbero essere considerate le specie prioritarie da indagare, utilizzando popolazioni naturali o organismi trapiantati (es. mussel watch) come viene usato diffusamente nell'ambito di convenzioni internazionali (es. OSPAR, MEDPOL).

Definizione degli SQA equivalenti per i taxa alternativi

Per stabilire un SQA che sia protettivo in modo equivalente per un altro taxon biotico è necessario tenere in considerazione il livello trofico. L'equazione seguente permette di calcolare l'SQA del taxon alternativo e può essere utilizzata per la conversione di standard di qualità ambientale a diversi livelli trofici per catene trofiche pelagiche sia di acqua dolce sia marine, dove x è il taxon che viene monitorato per il quale si deve stabilire un $SQA_{\text{biotax},x}$ equivalentemente protettivo, ed SQA_{biota} è lo standard esistente riferito al livello trofico

4 di riferimento:

$$SQA_{\text{biota}, x} = SQA_{\text{biota}} / TMF^{(4-TL(x))}$$

Dove:

TMF è il fattore di biomagnificazione per una determinata sostanza

TL è il livello trofico della specie prelevata per la determinazione analitica (vedi tabella II).

Questa equazione è stata sviluppata per correggere l' SQA_{biota} passando da una specie ad un livello trofico più alto ad un'altra di livello trofico più basso. L' SQA_{biota} derivato per gli IPA, da monitorare in crostacei e molluschi, non può essere convertito in SQA_{biota} per i pesci.

Per la classificazione dello stato chimico si confrontano le concentrazioni misurate nel biota e normalizzate con $SQA_{\text{biota}, x}$ come presentati in tabella III, già corretti per i livelli trofici 2, 3, 4, tenendo in considerazione i valori di riferimento di lipidi e peso secco per i diversi

taxa. Si consiglia di approssimare il livello trofico al valore unitario più prossimo, cioè ad es. per livelli trofici da 2,5 a 3,4 si approssima al livello trofico 3 e così per gli altri livelli trofici riportati in tabella II.

PARTE II: CRITERI FISICO-CHIMICI PER VALUTARE LA CONCENTRAZIONE DI PIOMBO E NICHIEL IN BASE ALLA BIODISPONIBILITÀ SITO-SPECIFICA NELLE ACQUE INTERNE

La seconda parte della Linea Guida è incentrata sul calcolo di due dei quattro elementi in traccia (Cd, Hg, Ni e Pb) presenti nella lista delle sostanze prioritarie. Gli SQA degli elementi in traccia, sono stabiliti in termini di concentrazioni totali (intese come somma di tutte le specie presenti senza distinzione, per esempio, tra la forma ionica e i complessi

Tab. III. SQA_{biota} corretti per il livello trofico in funzione del contenuto lipidico e di peso secco dei diversi taxa; N.A.: non applicabile; N.D.: dati non disponibili.

N.	Sostanza	Matrice da monitorare secondo DLgs 172/2015	SQA_{biota} (DLgs 172/2015)	TMF	SQA_{biota} Corretti e normalizzati					Unità di misura
					$\mu\text{g}/\text{kg}$ peso umido					
					Taxa Liv. Trofico	Pesce 4	Pesce 3	Pesce 2	Mollusco 2	
(5)	Difenileteri bromurati (PBDE)	Pesci	0,0085	1,8*	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide
(9 ter)	DDT	Pesci (<5% grassi)	50	N.A.	50	50	50	N.A.	N.A.	$\mu\text{g}/\text{kg}$ peso umido
(9 ter)	DDT	Pesci (>5% grassi)	100	N.A.	100	100	100	N.A.	N.A.	$\mu\text{g}/\text{kg}$ peso umido
(15)	Fluorantene	Crostacei e molluschi	30	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3000	3000	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide
(16)	Esaclorobenzene (HCB)	Pesci	10	2,7*	200	74	27	27	27	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide
(17)	Esaclorobutadiene (HCBDD)	Pesci	55	N.D.	1100	1100	1100	1100	1100	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide
(21)	Mercurio e composti	Pesci	20	2,2**	77	35	16	16	16	$\mu\text{g}/\text{kg}$ peso secco
(28)	Benzo[a]pirene	Crostacei e molluschi	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	500	500	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide
(34)	Dicofol	Pesci	33	N.D.	660	660	660	660	660	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide
(35)	Acido perfluorottansolfonico e suoi sali (PFOS)	Pesci	9,1	2,1***	35	17	8	25	9	$\mu\text{g}/\text{kg}$ peso secco
(37)	Diossine e composti diossina-simili	Pesci, crostacei e molluschi	0,0065 TEQ	N.A.	0,0065 TEQ	0,0065 TEQ	0,0065 TEQ	0,0065 TEQ	0,0065 TEQ	$\mu\text{g}/\text{kg}$ peso umido
(43)	Esabromociclododecano (HBCDD)	Pesci	167	2,7*	3340	1231	454	454	454	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide
(44)	Eptacloro ed eptacloro epossido	Pesci	0,0067	N.D.	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	$\mu\text{g}/\text{kg}$ lipide

TMF calcolati: *su base lipidica; **su peso secco; ***su peso fresco

inorganici od organici di un dato elemento) previa filtrazione del campione acquoso su un filtro con porosità di 0,45 µm.

La concentrazione totale di un elemento nella fase disciolta corrisponde molto raramente alla concentrazione biodisponibile dello stesso. Infatti la frazione biodisponibile, cioè passibile di essere assunta dagli organismi ed avere effetti negativi su di essi, dipende infatti da svariati fattori ambientali. Innanzitutto, solo una parte della concentrazione totale di un elemento è potenzialmente biodisponibile agli organismi biologici a causa dei fenomeni di speciazione (Semple, 2004). Un approccio che permetta di prevedere la frazione biodisponibile di un elemento a partire da poche misure di routine è costituito dal Biotic Ligand Model (BLM) che è in grado di calcolare la frazione biodisponibile di un elemento a partire esclusivamente da misure chimiche. Allo stato attuale il modello è perfezionato e validato per Cu, Ni e Zn ed è stato codificato nel pacchetto informatico BioMetTool (BMT) disponibile gratuitamente, previa registrazione, sul sito www.bio-met.net. La figura 1 presenta lo schema dell'applicazione dei modelli BLM nel monitoraggio e nella classificazione secondo uno schema a più livelli.

In sintesi, il BMT permette di derivare degli SQA sito specifici che considerino l'effettiva biodisponibilità di un elemento in una data situazione ambientale. L'approccio è concettualmente valido ad esclusione dei casi in cui il rischio ambientale sia legato alla biomagnificazione lungo la catena trofica come accade per il mercurio. In queste situazioni è meglio definire un SQA sul biota secondo quanto suggerito nella stessa Direttiva 2013/39/UE.

Poiché esistono anche altri modelli di calcolo per valutare la biodisponibilità sito-specifica nelle acque

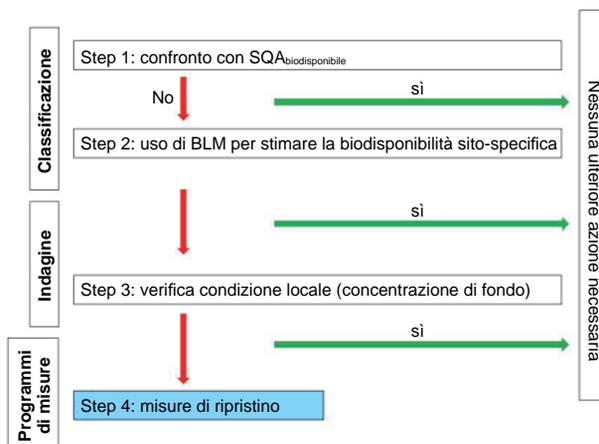


Fig. 1. Schema a più livelli di implementazione dei modelli di biodisponibilità nella classificazione di un corpo idrico.

interne è stato necessario definirne uno per tutti al fine di armonizzare il calcolo a livello italiano. Infatti i vari programmi sono diversi, si basano su metriche diverse e quindi generano risultati diversi. La proposta riportata nella linea guida è stata quella di preferire il modello M-BAT, sviluppato dal UK Environment Agency a partire dall'applicazione BMT, perché proposto ed adottato da un ente pubblico di controllo di uno stato membro. È stata ottenuta anche una versione tradotta in italiano che verrà resa disponibile anche su SINTAI su concessione degli sviluppatori. Nell'ambito del programma di lavoro del WG Chemicals di CIS-WFD per il periodo 2016-2018 è stato previsto un sottogruppo ad hoc di confronto tra i diversi software per il calcolo dell'effettiva biodisponibilità di alcuni elementi in modo da pervenire ad una armonizzazione di tali metodologie anche a livello europeo.

BIBLIOGRAFIA

- Cantillo A.Y., 1998. Comparison of results of mussel watch programs of the United States and France with worldwide mussel watch studies. *Marine Pollution Bulletin*, **36**: 712-717.
- EU, 2010. *CIS-WFD Guidance Document No. 25. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive*. Technical Report 2010-041, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2010
- EU, 2011. *CIS-WFD Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards*. Technical Report-2011-055. Office for Official Publications in the European Communities, Luxembourg.
- EU, 2014a. *CIS-WFD Guidance Document No. 32 on Biota Monitoring (The Implementation of EQS_{biota}) under the Water Framework Directive*. Technical Report 2014-083, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2014.
- EU, 2014b. *CIS-WFD Guidance Document No. 33 on Analytical Methods for Biota Monitoring under the Water Framework Directive*. Technical Report 2014-084, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2014.
- ISPRA, 2014. *Metodi biologici per le acque superficiali interne*, MLG, ISPRA, Vol. 111/2014.
- ISPRA, 2016. *Linea guida per il monitoraggio delle sostanze prioritarie (secondo D. Lgs. 172/2015)*. MLG, ISPRA, Vol. 143/2016.
- Semple K.T., Doick K.J., Jones K.C., Burauel P., Craven A., Harms H., 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediments is complicated. *Environmental Science Technology*, **38**: 228A-231A.