



CNR
IRBIM
ISTITUTO PER LE
RISORSE BIOLOGICHE
E LE BIOTECNOLOGIE
MARINE



OGS
Istituto Nazionale
di Oceanografia
e di Geofisica
Sperimentale



AGROLAB GROUP
Your labs. Your service.



ENI S.p.A. - UPSTREAM DICS

SERVIZI DI MONITORAGGIO AMBIENTALE CAMPO BONACCIA NW

MONITORAGGIO DELL'AREA INTERESSATA DALL'INSTALLAZIONE DELLA PIATTAFORMA

INDAGINI SULLA COLONNA D'ACQUA

Rapporto Semestrale 2022

RAPPORTO n. 18

OPERATORE SCIENTIFICO:

OGS IN RTI CON CNR ó IRBIM, STAZIONE ZOOLOGICA ANTON DOHRN,
AGROLAB, CIBM, UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE E SHELTER

COORDINATORE:

ANNALISA FRANZO *Annalisa Franzo*

RESPONSABILE SCIENTIFICO:

ANNALISA FRANZO *Annalisa Franzo*

RAPPORTO A CURA DI:

ANNALISA FRANZO
MARIA SAGGIOMO
MIRENO BORGHINI
GIUSEPPE SIENA
MARTINA KRALJ

TRIESTE, 2022



**CNR
IRBIM**
ISTITUTO PER LE
RISORSE BIOLOGICHE
E LE BIOTECNOLOGIE
MARINE



OGS
Istituto Nazionale
di Oceanografia
e di Geofisica
Sperimentale

cibm



AGROLAB GROUP
Your labs. Your service.



SHELTER
Sustain your business



PARTECIPANTI AL PROGRAMMA

Coordinatore	A. Franzo	OGS
Responsabile Scientifico	A. Franzo	OGS
Referente OGS	G. Siena	
Referente AGROLAB Ambiente S.r.l.	P. Ottoni	
Referente SZN	S. Stefanni e M. Saggiomo	
Referenti CNR-IRBIM	E. Punzo e A. Tasseti	

COMPARTO COLONNA D'ACQUA

V. Salvalaggio	CNR-IRBIM	Coordinatore e organizzatore delle attività tecnico-scientifiche in mare
G. Caccamo	CNR-IRBIM	Campionamento a mare
G. Siena	OGS	Responsabile scientifico del comparto colonna d'acqua; Campionamento in mare ed elaborazione dati CTD
V. Cardin	OGS	Campionamento in mare ed elaborazione dati CTD
F. de Amorim	OGS	Campionamento in mare ed elaborazione dati CTD
M. Kralj	OGS	Campionamento in mare, analisi ed elaborazione dati per ossigeno disciolto, nutrienti, TSM
F. Relitti	OGS	Analisi ed elaborazione dati per ossigeno disciolto, nutrienti, TSM
M. Bazzaro	OGS	Campionamento in mare
T. Diociaiuti	OGS	Campionamento in mare
C. Dentico	OGS	Campionamento in mare
G. Zazo	OGS	Campionamento in mare
P. Ottoni	AGROLAB	Project Manager
F. Pieretti	AGROLAB	Responsabile qualità
L. Boschetti	AGROLAB	Reportistica
M.P. Fallica	AGROLAB	Responsabile di Laboratorio
A. Buondonno	SZN	Campionamento in mare; Analisi clorofille
M. Cannavacciuolo	SZN	Campionamento in mare
M. Pansera	SZN	Campionamento in mare
M. Saggiomo	SZN	Analisi, elaborazione e validazione dati, stesura relazione clorofille
M. Borghini	CNR - ISMAR	Raccolta, elaborazione e validazione dati correntometrici, stesura relazione correntometria



INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
2. MATERIALI E METODI	3
2.1. CAMPIONAMENTO IN MARE.....	4
2.1.1. INDAGINI FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA	4
2.1.2. MISURE CORRENTOMETRICHE	6
2.2. ANALISI DI LABORATORIO E ANALISI DEI DATI	9
3. RISULTATI.....	18
3.1. CARATTERISTICHE FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA	18
3.1.1. TEMPERATURA, SALINITÀ, TORBIDITÀ, OSSIGENO DISCIOLTO E FLUORESCENZA INDOTTA	18
3.1.2. NUTRIENTI	24
3.1.3. PIGMENTI CLOROFILLIANI E PARTICELLATO SOSPESO.....	31
3.1.4. IDROCARBURI TOTALI ALIFATICI, IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI, BTEX	38
3.1.5. GLICOLE ETILENICO	41
3.1.6. METALLI PESANTI.....	41
3.1.7. MISURE CORRENTOMETRICHE	48
4. CONCLUSIONI	51
5. BIBLIOGRAFIA	53
ALLEGATI.....	54
A1	55
A2	64



1. INTRODUZIONE

In riferimento al Decreto n. 0000222 del 09/09/2014 emesso dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare il CNR-IRBIM di Ancona è stato incaricato da ENI S.p.A. ó UPSTREAM DICS di effettuare un monitoraggio volto a valutare il potenziale

impatto ambientale conseguente l'installazione della piattaforma Bonaccia NW e della condotta sottomarina collegante la piattaforma alla già esistente Bonaccia. A partire dal 2022, tale monitoraggio è proseguito per opera del nuovo RTI costituito dal Mandatario OGS e dai Mandanti CNR-IRBIM di Ancona, SZN di Napoli, AGROLAB Ambiente S.r.l. di Carrara, CIBM di Livorno, UNIVPM di Ancona e Shelter di Milano.

Bonaccia NW è installata in Adriatico centrale a circa 60 km in direzione Est dalla costa marchigiana di Ancona, su un fondale di circa 87 m nella zona delle sabbie pelitiche del largo. L'area in cui è stata posizionata la struttura è particolarmente interessante dal punto di vista idrodinamico in quanto, trovandosi sulla mid-line, non è influenzata in maniera consistente dalla circolazione generale dell'Adriatico (verso Nord nel versante croato e verso Sud in quello italiano). Tuttavia, in alcuni periodi dell'anno può essere soggetta a un maggiore idrodinamismo dovuto al passaggio sul fondo di acque dense formatesi nel Nord Adriatico durante la stagione invernale. Tali acque presentano caratteristiche chimico-fisiche differenti da quelle circostanti e possono modificare le caratteristiche biogeochimiche e la distribuzione spaziale dei sedimenti. La parte più superficiale della colonna d'acqua (10-20 m), vista l'ubicazione della piattaforma, può essere interessata da eventi di Bora anche abbastanza consistenti, che possono determinare variazioni brusche di correnti.

Essendosi concluso il monitoraggio quinquennale della piattaforma nella fase di esercizio (relativo a tutti i comparti marini: colonna d'acqua, sedimenti, bioaccumulo e biomarker in organismi marini, comunità bentonica e ittica, avvistamento di cetacei e rettili marini), a partire dal 1° semestre 2021, corrispondente al 6° anno post lavori di installazione della piattaforma, sono previste solamente le indagini riguardanti la colonna d'acqua, come indicato nel piano di monitoraggio (Tabella 1-I). A parte il posticipo al 2021 delle indagini omnicomprendenti previste nel 1° semestre 2020 a causa dell'emergenza COVID-19 (Spagnolo et al., 2021c), ad oggi il monitoraggio prosegue limitatamente alla colonna d'acqua e



continuerà per tutta la durata della fase di esercizio della piattaforma. Nel presente rapporto sono riportati i risultati delle indagini effettuate su tale comparto nel 1° semestre del 2022.

Tab. 1-I 6 Survey previsti durante il programma di monitoraggio ambientale. In giallo le indagini terminate, in verde quelle ancora in corso.

Fase	Comparti d'indagine	Piattaforma Fauzia
Ante operam	Colonna acqua	2 survey
	Sedimenti	1 survey
	Ecotossicologia dei sedimenti	1 survey
	Comunità bentonica	1 survey
	Rilevamento cetacei	3-5 survey
Cantiere	Colonna acqua	Per tutta la durata della fase
	Sedimenti	Per tutta la durata della fase
	Ecotossicologia dei sedimenti	Per tutta la durata della fase
	Comunità bentonica	Per tutta la durata della fase
	Rilevamento cetacei*	Per tutta la durata della fase
Esercizio	Correntometria	Per tutta la durata della fase
	Colonna acqua	Per tutta la durata della fase
	Sedimenti	5 anni
	Ecotossicologia dei sedimenti	5 anni
	Comunità bentonica	5 anni
	Comunità ittica	5 anni
	Analisi inquinanti e biomarker in organismi marini	5 anni
	Rilevamento cetacei	5 anni
Pre smantellamento	Colonna d'acqua	**
	Sedimenti	1 survey
	Ecotossicologia dei sedimenti	1 survey
	Comunità bentonica	1 survey
	Comunità ittica	3 survey
	Rilevamento cetacei	Ad ogni occasione
Smantellamento	Colonna acqua	Per tutta la durata della fase
	Sedimenti	Per tutta la durata della fase
	Ecotossicologia dei sedimenti	Per tutta la durata della fase
	Comunità bentonica	Per tutta la durata della fase
	Rilevamento cetacei	Per tutta la durata della fase
Post smantellamento	Colonna acqua	1 anno
	Sedimenti	3 anni
	Ecotossicologia dei sedimenti	3 anni
	Comunità bentonica	3 anni
	Comunità ittica	3 anni
	Rilevamento cetacei	Ad ogni occasione

* Effettuati survey mediante operatori MMO; ** Incluso nella fase di Esercizio

2. MATERIALI E METODI

Come già accennato nel Cap. 1, la piattaforma Bonaccia NW è ubicata a circa 60 km in direzione Est dalla costa marchigiana di Ancona, su un fondale di circa 87 m (fig. 2.1). Le coordinate del punto in cui è avvenuta l'installazione della struttura sono riportate in Tab. 2-I. I lavori di posa in opera sono terminati a fine gennaio del 2016.

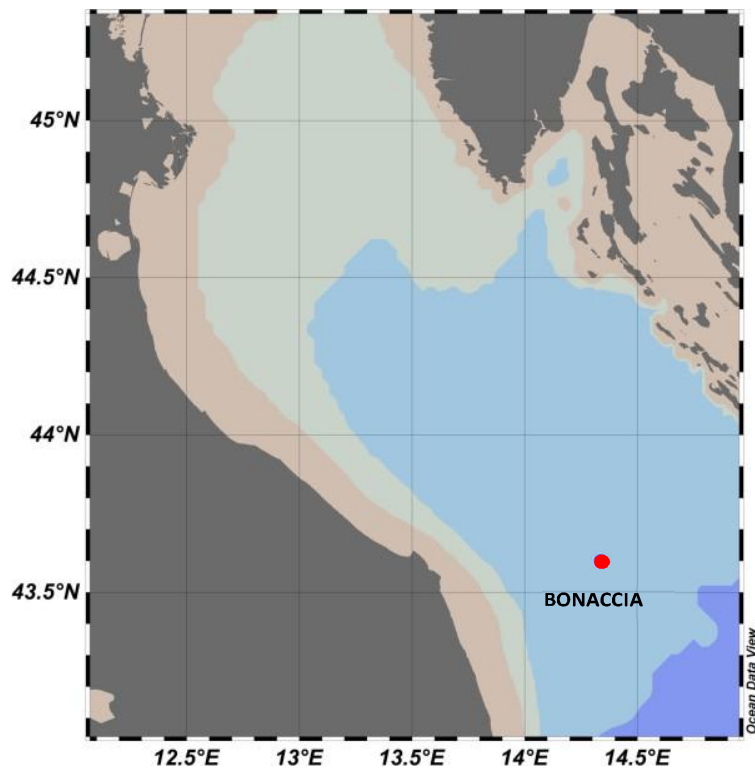


Fig. 2.1 - Ubicazione della piattaforma Bonaccia NW.

Tab. 2-I ó Coordinate geografiche del punto in cui è stata installata la piattaforma Bonaccia NW.

Sito	Coordinate Geografiche
Piattaforma Bonaccia NW	43°35'59",289N 14°20'08",604E

2.1. CAMPIONAMENTO IN MARE

2.1.1. INDAGINI FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA

Per lo studio delle caratteristiche fisiche e biochimiche della colonna d'acqua, nel 1° semestre del 2022 sono state condotte 2 campagne di misura (marzo e maggio).

Come da disciplinare tecnico, il campionamento è stato effettuato in 8 stazioni disposte a croce lungo le direttrici NW-SE e NE-SW e aventi come punto di intersezione la piattaforma. Quattro stazioni sono poste entro un raggio di 100 m dal punto di installazione della piattaforma mentre le altre 4 si trovano a una distanza di circa 2000 m da esso (fig. 2.2; Tab. 2-II).

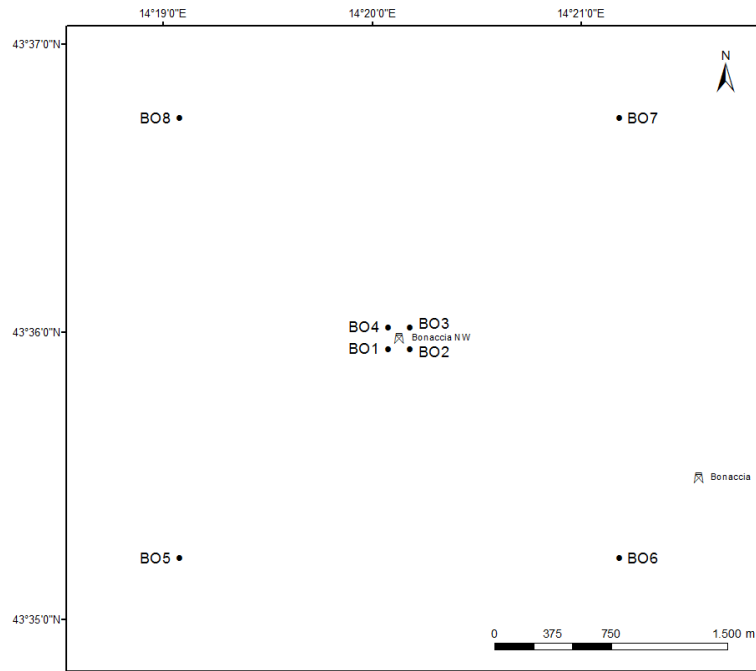


Fig. 2.2 - Schema di campionamento adottato nella fase di produzione della piattaforma Bonaccia NW per le indagini idrologiche.



Tab. 2-II - Dati identificativi delle stazioni di campionamento utilizzate per le indagini idrologiche condotte presso la piattaforma Bonaccia NW.

Stazioni di campionamento	Coordinate geografiche (LAT.)	Coordinate geografiche (LONG.)	Distanza dalla struttura (m)	Posizione rispetto alla struttura
BO1	43° 35' 57"N	14° 20' 05"E	100	SW
BO2	43° 35' 57"N	14° 20' 12"E	100	SE
BO3	43° 36' 02"N	14° 20' 12"E	100	NE
BO4	43° 36' 02"N	14° 20' 05"E	100	NW
BO5	43° 35' 13"N	14° 19' 06"E	2000	SW
BO6	43° 35' 14"N	14° 21' 12"E	2000	SE
BO7	43° 36' 45"N	14° 21' 11"E	2000	NE
BO8	43° 36' 45"N	14° 19' 05"E	2000	NW

In tutte le stazioni sono stati misurati parametri in continuo mediante una sonda multiparametrica SEA-BIRD modello SBE 911plus CTD (All. A1-I) che, in aggiunta ai sensori standard di pressione, temperatura e conducibilità, è stata equipaggiata con un sensore di ossigeno SBE43 per la determinazione della concentrazione di ossigeno disciolto, e un fluorimetro/turbidimetro WET-Labs ECO FLNTURTD per la misurazione della concentrazione di clorofilla *a* e per la determinazione simultanea del particolato sospeso (TSM), attraverso misure di retrodiffusione (backscattering). Completa la dotazione un altimetro Teledyne Benthos PSA 916, per l'utilizzo in sicurezza della sonda in prossimità del fondale. La sonda è stata sottoposta a calibrazione presso il laboratorio del Centro di Taratura e Metrologia Oceanografica (CTMO) dell'OGS per i parametri di temperatura e conducibilità prima di iniziare il monitoraggio. Ulteriori calibrazioni sono previste ogni 4 mesi di attività. I sensori di ossigeno disciolto, fluorescenza e torbidità sono stati calibrati con i campioni raccolti *in situ* durante ogni campagna e analizzati rispettivamente per il contenuto di ossigeno disciolto (metodo Winkler), di pigmenti clorofilliani (Chl, metodo HPLC) e per il contenuto di materiale particolato totale (TSM, metodo gravimetrico). La sonda ha una frequenza di acquisizione di 24 serie di dati al secondo (24 Hz).

Per ogni stazione del piano di campionamento lungo la colonna d'acqua sono stati effettuati profili verticali mediante sonda Sea-Bird Electronics mod. SBE9 plus per i seguenti parametri:

- profondità (pressione);
- temperatura;
- conducibilità (da cui si ricava la salinità);
- ossigeno disciolto;
- fluorescenza;



- torbidità (Backscatterometro)
- trasmissione della luce (Backscatterometro)

In ogni stazione, inoltre, sono stati prelevati campioni di acqua a 4 quote (superficie, -20 m, -40 m e fondo), mediante campionatore mod. SBE32 Carousel Water Sampler (örösetteö), equipaggiato con bottiglie OceanTest Equipment, mod. 110B, da 5 l (All. A1-I). Sui campioni prelevati sono stati misurati i seguenti parametri:

- ossigeno disciolto tramite metodo Winkler;
- azoto inorganico come Ammoniaca, Nitriti e Nitrati;
- fosforo inorganico disciolto come Ortofosfato;
- silicio inorganico disciolto come Ortosilicato;
- carico solido totale come peso secco;
- concentrazione di pigmenti clorofilliani;
- Idrocarburi totali;
- Idrocarburi alifatici (IA);
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA);
- Solventi organici aromatici (BTEX);
- metalli pesanti (alluminio, arsenico, bario, cadmio, cromo, ferro, indio, mercurio, nichel, piombo, rame, silicio, vanadio, zinco);
- glicole etilenico.

Tutti i campioni raccolti sono stati mantenuti in luogo fresco e al buio fino al momento delle analisi. I campioni dei nutrienti e i filtri per i solidi sospesi e per i pigmenti clorofilliani sono stati conservati a -20°C fino al momento dell'analisi.

2.1.2. MISURE CORRENTOMETRICHE

Nel 2022 i dati correntometrici in prossimità della piattaforma Bonaccia NW sono stati raccolti mediante un ormeggio correntometrico posizionato in prossimità della struttura (coordinate: 43° 35.9910N, 014° 20,1080E) su un fondale di circa 86,2 m.

La positività dell'operatore al virus SARS-CoV-2, scoperta appena prima della campagna di luglio 2022 sulla nave R/V Dallaporta, ha impedito il recupero dei dati correntometrici in tale occasione. L'operazione è stata tentata in agosto 2022 mediante l'utilizzo di un'imbarcazione noleggiata a tale scopo, ma il persistere di avverse



condizioni meteo non ha reso possibile il recupero della strumentazione e quindi dei dati. Per questi motivi nella presente relazione vengono riportati i dati correntometrici disponibili, ossia quelli relativi alla finestra temporale gennaio-febbraio 2022. Il dataset verrà integrato e completato nel report del 2° semestre 2022.

Løormeggio era costituito da un correntometro acustico Teledyne RDI (All. A1-II) del peso in acqua di circa 13 kg, da tre boe di spinta in materiale plastico con spinta positiva di circa 20 kg ciascuna, da uno sganciatore acustico Edge Tech e da una zavorra di ferro a perdere di circa 110 kg (fig. 2.3). Tale strumento è stato periodicamente controllato e i dati sono stati scaricati. Il correntometro acustico (ADCP), oltre a registrare la direzione e la velocità della corrente nei vari strati, misura la temperatura e la pressione nel luogo in cui è posizionato. La sua accuratezza è di circa 0,3 cm/s e la risoluzione di 0,1 cm/s.

Lo strumento è stato settato per effettuare registrazioni ogni ora in 25 celle da 4 m, coprendo in questo modo gran parte della colonna d'acqua. I bin relativi agli strati più superficiali, nonché quelli relativi agli strati di aria al disopra della superficie libera del mare, sono stati eliminati per la presenza di dati non leggibili dovuti all'elevato rumore presente.

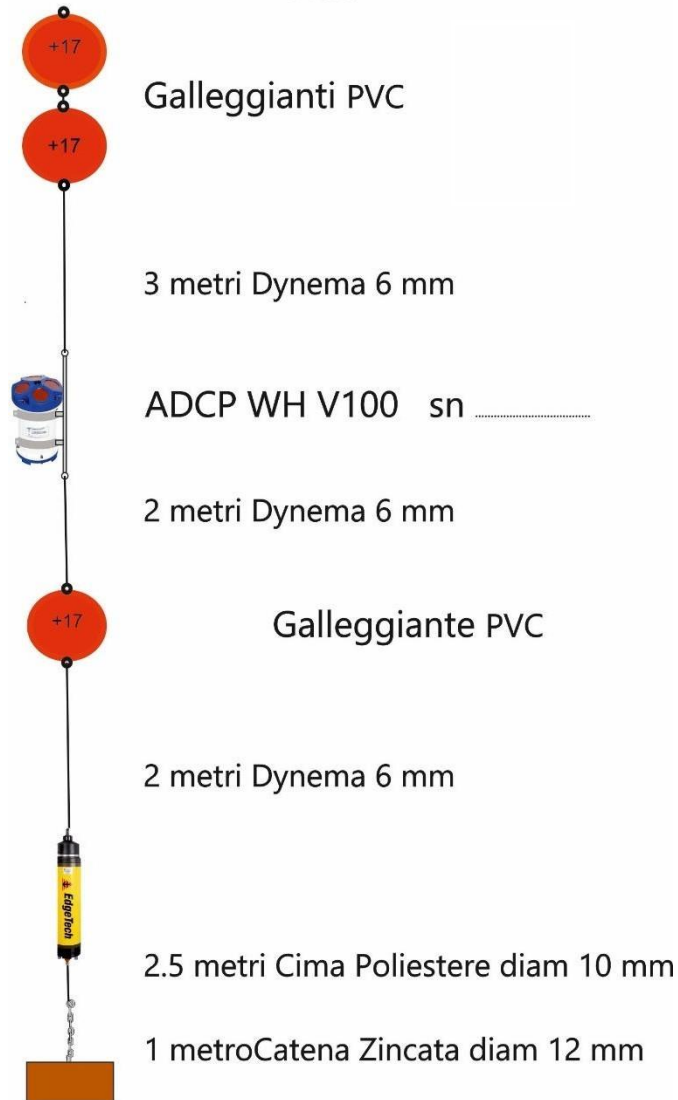


Fig. 2.3 Schema dello ormeggio correntometrico utilizzato presso la piattaforma Bonaccia NW.



2.2. ANALISI DI LABORATORIO E ANALISI DEI DATI

Per l'acquisizione e la successiva elaborazione dei dati registrati e raccolti tramite la sonda CTD è stato utilizzato un software fornito dalla casa produttrice, seguendo le norme suggerite dall'UNESCO (UNESCO, 1988). Le grandezze derivate, come salinità e anomalia di densità, sono state calcolate secondo gli algoritmi dell'UNESCO (UNESCO, 1983).

Per le elaborazioni grafiche sono stati utilizzati il software Grapher TM Golden Software, Inc., (Vers. 10.5.1011) e il software Ocean Data View (© 2016 Schlitzer - Vers: 4.7.6. ó 64bit).

I campioni di acqua raccolti sono stati analizzati in laboratorio per valutare il contenuto dei sali nutritivi disciolti (nitrati, nitriti, ammonio, ortofosfati e ortosilicati), dell'ossigeno disciolto, dei solidi totali sospesi (TSM: Total Suspended Matter) e della concentrazione di pigmenti clorofilliani. Sono stati inoltre ricercati gli inquinanti elencati nel capitolo. 2.1.1.

Ossigeno disciolto - La misura della concentrazione di ossigeno disciolto è stata effettuata mediante titolazione iodometrica secondo il metodo di Winkler (Carpenter, 1965), descritto da Saggiomo *et al.* (2010). Aliquote di acqua (60 ml circa) sono state fissate aggiungendo in rapida successione 0.3 ml di una soluzione di cloruro di manganese e 0,3 ml di una soluzione basica di ioduro di potassio. In tali condizioni, l'ossigeno presente ossida il manganese (II) a Mn (III) e Mn (IV) che precipita come ossido idrato. I campioni fissati sono stati conservati al buio a temperatura ambiente, per un tempo non superiore a 4 ore. Al momento della titolazione, 0,5 ml di acido solforico sono stati introdotti nel campione. In un ambiente così acidificato, lo ioduro, ossidato dal manganese a iodio elementare, è complessato dallo ioduro in eccesso per formare I_3^- . Lo ione complesso I_3^- è stato titolato con una soluzione di sodio tiosolfato (0,01M), precedentemente standardizzata. La concentrazione del tiosolfato è stata standardizzata con una soluzione standard di iodato di potassio fornita da OSIL (Ocean Scientific International Ltd, United Kingdom). La titolazione potenziometrica automatica è stata effettuata con titolatore Mettler Toledo T50 compact (All. A1-III); la concentrazione di ossigeno disciolto è stata espressa in $ml\ l^{-1}$. I risultati delle analisi di ossigeno disciolto effettuate sono stati utilizzati per calibrare i valori misurati dal sensore SBE 43 installato sulla sonda SBE 911plus CTD.

Sali nutritivi - Per la determinazione dei nutrienti inorganici (nitriti, nitrati, ammonio, ortofosfati e silicati), i campioni d'acqua di mare sono stati filtrati a bordo, su filtri in fibra



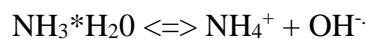
di vetro (Watman GF/F, porosità nominale 0,7 μm), precombusti a 450°C per 4h, raccolti in contenitori in polietilene (pre-trattati con acido cloridrico 1M) e conservati a 620°C fino al momento dell'analisi.

Le determinazioni analitiche sono state eseguite per via colorimetrica, a temperatura ambiente, con un analizzatore a flusso continuo a quattro canali (Quattro, Seal Analytical) (All. A1-IV), seguendo le metodologie di Hansen e Koroleff (1999).

La concentrazione dei nitriti (NO_2) è stata determinata attraverso una reazione di diazocopulazione che produce un composto azotato rosso-violaceo, letto a 520 nm.

I nitrati (NO_3) sono stati ridotti a nitriti su colonna di cadmio e determinati seguendo il metodo descritto per i nitriti.

L'azoto ammoniacale è stato determinato in base alla reazione di Berthelot modificata usando salicilato e dicloroisocianurato, dalla quale si forma un complesso colorato blu-verde, misurato a 660 nm. Nell'acqua marina l'ammoniaca è in equilibrio con l'ammonio in base al seguente equilibrio:



Determinando la forma ammoniacale con questo metodo si determina l'azoto totale, presente sia come ammonio che come ammoniaca.

L'equilibrio tra l'ammoniaca (NH_3) e l'ammonio (NH_4^+) in soluzioni acquose è funzione della temperatura, del pH e della forza ionica della soluzione (Whitfield, 1974; Khoo *et al.*, 1977). Al pH tipico dell'acqua marina di 8,2, con salinità di 37 e temperatura di 25°C la forma prevalente (95%) è l'ammonio (NH_4^+) e solo il 5% si trova come ammoniaca (NH_3). Ad una temperatura di 10°C il contributo dell'ammoniaca si riduce al 2%. Per questo motivo nei risultati ci si riferisce all'azoto ammoniacale con ammonio (NH_4).

Il fosforo reattivo (PO_4) è stato determinato come ortofosfato in base alla formazione di un complesso fosfomolibdico di colore blu che viene misurato a 880 nm.

I silicati ($\text{Si}(\text{OH})_4$) sono stati determinati, in base alla riduzione (in ambiente acido) del silicomolibdato a blu di molibdeno che viene misurato a 820 nm.

I limiti di rilevabilità sono:

- NO_2 : 0,01 M
- NO_3 : 0,02 M
- NH_4 : 0,02 M



- PO₄: 0,01 M
- Si(OH)₄: 0,02 M

La qualità dei risultati è garantita dalla partecipazione semestrale ad esercizi di intercalibrazione internazionali (Quasimeme Laboratory Performance Study).

Pigmenti clorofilliani - I campioni per la determinazione delle diverse clorofille sono stati prelevati mediante bottiglie idrologiche e filtrati a bordo, su filtri in fibra di vetro Whatman GF/F (porosità = 0,7 μm; Ø = 47 mm), immediatamente dopo il prelievo, in quantità variabile tra 3 e 4 l, in relazione alla concentrazione del particolato microalgale. Dopo la filtrazione, i filtri, posti in crio-vials, sono stati rapidamente congelati in azoto liquido fino al momento delle analisi. La filtrazione è stata effettuata per depressione dove la differenza di pressione fra la parte inferiore e quella superiore del filtro non superava -25 KPa (circa 150 mm Hg) al fine di evitare la rottura delle cellule vegetali, con la conseguente perdita di pigmenti.

Le analisi delle clorofille *a*, *b* e *c* sono state effettuate secondo il metodo Vidussi *et al.* (1996) mediante HPLC (High Performance Liquid Chromatography;) Agilent 1100 series (All. A1-V) dotato di Vacuum Degasser; Quaternary Pump; Thermostatted Column Compartment; Detector DAD (photodiode array detector) e Detector Fluorescence. È stata utilizzata una colonna *Hypersil MOS-2* della *Thermo Fisher Scientific* (100 mm x 4,6 mm 3 Å M). I dati sono stati acquisiti e archiviati tramite PC interfacciato allo strumento mediante software HP ChemStations. L'estratto è stato iniettato attraverso un loop di 200

l e l'eluizione ha previsto un flusso pari a 1 ml/min con un gradiente binario lineare fra il solvente A (metanolo:ammonio acetato 0,5 N, 70:30 v:v) e il solvente B (metanolo puro), avente il seguente programma (minuti, %A, %B): 0, 75, 25 - 1, 50,50 - 15, 0, 100 - 18,5, 0, 100 - 19, 75, 25. L'identificazione dei pigmenti è stata effettuata per confronto con standard esterni (DHI Laboratories) settando la lunghezza d'onda per la lettura a 440 nm.

I valori di clorofilla sono stati utilizzati per calibrare i dati del turbidimetro WET-Labs ECO FLNTURTD installato sulla sonda SBE 911plus CTD.

TSM (solidi sospesi totali) - I campioni d'acqua per la determinazione dei solidi sospesi totali sono stati filtrati a bordo sotto leggera depressione su filtri in fibra di vetro Whatman GF/F (Ø = 47 mm), pre-pesati su bilancia analitica Mettler XP6 e riposti in singoli portafiltri numerati. Per eliminare i residui salini il filtro è stato risciacquato nella fase



finale della filtrazione del campione con acqua Milli-Q. Al termine della filtrazione i filtri sono stati conservati a -20°C fino al momento dell'analisi. La determinazione in laboratorio del peso secco totale è avvenuta per via gravimetrica, dopo essiccazione a 60°C fino a peso costante, su bilancia analitica Mettler XP6, secondo le indicazioni riportate da Strickland e Parsons (1972). Il peso dei singoli filtri combustibili è stato sottratto al peso del filtro corrispondente su cui è stato filtrato il campione. Le concentrazioni di TSM sono state espresse in mg L^{-1} . I valori di TSM sono stati utilizzati per calibrare i dati del sensore di torbidità WET-Labs ECO FLNTURTD installato sulla sonda SBE 911plus CTD per i profili in continuo.

Per la misura di inquinanti lungo la colonna d'acqua sono state utilizzate le metodiche elencate in Tab. 2-III.

Metalli pesanti - Eccetto il silicio, per tutti gli altri metalli è stata adottata la tecnica della spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente, indicata con la sigla ICP-MS. Tale tecnica sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma ICP per produrre la ionizzazione del campione accoppiata ad uno spettrometro di massa che separa e rileva gli ioni prodotti. La quantificazione avviene mediante confronto con retta di taratura, effettuata subito prima dell'analisi. Il campione viene acidificato con acido nitrico e caricato direttamente sullo strumento tarato. Lo strumento usato è ICP-MS Perkin Elmer Nexion 350X con Autocampionatore MASN8140044 ESI e sistema di eliminazione interferenze UCT, utilizzato in modalità KED (cella di collisione) (All. A1-VI). Per la campagna di marzo 2022 è stato utilizzato un ICP-MS Agilent 7900 Series come descritto nella nota tecnica (All. A2).



Tab. 2-III - Elenco degli inquinanti analizzati lungo la colonna d'acqua e metodi di analisi utilizzati.

Parametro	Metodica	UM	LR
Metalli			
Alluminio	EPA 6020B 2014	µg/l	0,2
Arsenico	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Bario	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Cadmio	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Cromo totale	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Ferro	EPA 6020B 2014	µg/l	5
Indio	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Mercurio	EPA 6020B 2014	µg/l	0,05
Nichel	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Piombo	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Rame	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Vanadio	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Zinco	EPA 6020B 2014	µg/l	0,1
Silicio	EPA 200.7 1994	mg/l	0,021
BTEX			
Benzene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2018	µg/l	0,01
Etilbenzene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2018	µg/l	0,01
Stirene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2018	µg/l	0,01
Toluene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2018	µg/l	0,05
Xilene	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2018	µg/l	0,02
ALTRE SOSTANZE			
Idrocarburi policiclici aromatici	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2018	µg/l	0,001
idrocarburi alifatici C10-C32	EPA 3510C 1996 + EPA 3620C 2014 + EPA 8015C 2007	µg/l	23
Idrocarburi totali (espressi come n-esano) Calcolo	EPA 5021A 2014 + EPA 3510C 1996 + EPA 3620C 2014 + EPA 8015C 2007	µg/l	31
Glicole monoetilenico	EPA 8015D 2003	mg/l	2,2

Per la valutazione del silicio la base del metodo consiste nella misura delle intensità delle radiazioni elettromagnetiche emesse dagli atomi/ioni eccitati delle specie presenti nel campione, mediante tecniche spettrometriche con sorgente al plasma (ICP-OES). Il campione è trasportato nel plasma, dove, in seguito a fenomeni di eccitazione, avviene la produzione dello spettro di emissione composto dalle righe caratteristiche degli elementi presenti. Tali righe, dopo essere state separate mediante un sistema di dispersione, vengono inviate su un rivelatore (fotomoltiplicatore o a stato solido) che produce un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità delle righe di emissione. Le intensità di emissione vengono rilevate, simultaneamente o in sequenza, e la concentrazione di analita presente nel campione viene determinata per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota.

Per la misurazione del silicio è stato utilizzato uno spettrometro simultaneo ad emissione atomica con plasma ad accoppiamento indotto ICP-OES 5100 SVDV, Agilent, con



autocampionatore SPS4 (All. A1-VII).

Solventi organici aromatici (BTEX) - La determinazione è stata effettuata mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico (Purge & trap) e rilevazione tramite spettrometro di massa. Il campione (campionato in vial da 40 ml con tappo in teflon priva di spazio di testa) viene caricato su autocampionatore. Il sistema Purge and Trap separa gli analiti volatili dalla fase acquosa adsorbendoli ad una trappola. Successivamente la trappola viene riscaldata permettendo il rilascio delle sostanze trattenute che vengono separate mediante gascromatografia e quantificate con spettrometro di massa. La quantificazione viene effettuata confrontando i fattori di risposta ottenuti in fase di taratura, effettuata su almeno 5 livelli.

Lo strumento utilizzato è un Agilent con autocampionatore Centurion, sistema P&T Evolution, GC 7890B, detector MS 5977A con lente Extractor. Colonna montata DB-624 (All. A1-VIII).

Idrocarburi totali - Gli idrocarburi totali, relativamente alle acque, sono da intendersi come somma delle due seguenti classi:

- a) i composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione, sono rivelati mediante GC-FID, su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-decano (C₁₀ H₂₂) e del n-tetracontano (C₄₀ H₈₂) (frazione estraibile);
- b) i singoli idrocarburi, determinati mediante spazio di testa e analisi in gascromatografia con rivelatore FID, compresi tra n-pentano (C₅ H₁₂) e n-decano (C₁₀ H₁₂) inclusi (frazione volatile).

Analisi frazione volatile: il metodo è applicabile a una vasta gamma di composti organici che hanno una sufficientemente elevata volatilità da essere efficacemente rimossi dal campione, mediante la procedura di equilibrio in spazio di testa.

In laboratorio, parte del campione d'acqua è stato trasferito in una vial per spazio di testa a cui è stato aggiunto un modificatore di matrice. Successivamente, la vial chiusa e ben mescolata è stata posizionata nell'autocampionatore e mantenuta a temperatura ambiente. Il modificatore di matrice ha lo scopo di favorire l'equilibrio dei composti volatili all'interno con lo spazio di testa presente nella vial. Circa 15 minuti prima dell'analisi, le singole fiale verranno riscaldate e miscelate per vibrazione meccanica tramite l'autocampionatore CTC. L'autocampionatore poi preleverà un ml di volume di spazio di teste tramite linea



riscaldata e lo inietterà nella colonna GC. Le analisi sono state eseguite usando un rilevatore FID (Flame Ionization Detector).

Lo strumento utilizzato è un Agilent, con autocampionatore G4513A, Piatto 7693, GC 7890A, FID. La colonna cromatografica montata è ZB-5HT (All. A1-IX).

Analisi frazione estraibile: utilizzando un cilindro graduato si sono misurati 0,9 l di campione che sono stati travasati dal cilindro nell'imbuto separatore. Qui sono stati aggiunti 40 ml di n-esano. Tale imbuto è stato agitato energicamente per circa 20 con sfiato periodico per scaricare la pressione in eccesso. Lo strato organico è stato lasciato separato dalla fase acquosa per un minimo di 10 e si è ripetuta l'estrazione per altre due volte con porzioni fresche di solvente; al termine di tali operazioni i tre estratti di solvente sono stati uniti. L'essiccazione del campione dell'estratto è avvenuta tramite passaggio dello stesso su colonna di vetro, riempita con 20 g di sodio solfato anidro. Successivamente è stata eseguita la concentrazione in evaporatore rotante per effettuare il cambio del solvente per la successiva analisi cromatografica condotta mediante l'impiego di gascromatografo con rilevatore a fiamma (FID).

Gli idrocarburi totali sono determinati sommando le 2 componenti e moltiplicando il risultato per un fattore 1,1 fattore studiato per esprimere il dato come n-esano.

Gli idrocarburi totali sono stati calcolati tramite la regola del lower bound. In caso di addendi tutti inferiori al LOQ si applica il LOQ più alto, mentre in presenza di dati valorizzati anche in uno solo degli analiti il risultato è pari al valore rilevato, anche se questo dovesse risultare inferiore al LOQ di altri addendi costituenti la sommatoria.

Lo strumento utilizzato è un Agilent, CTC PAL RSi 85, GC 7890B con detector FID, colonna DB-624 (All. A1-IX).

Idrocarburi Alifatici (IA) - I campioni di acqua sono stati preparati utilizzando la stessa metodica di laboratorio appena descritta per l'analisi della frazione estraibile degli Idrocarburi totali. Gli IA sono stati analizzati mediante gascromatografia accoppiata a rilevatore a fiamma (FID).

L'identificazione degli IA si è basata sul confronto con il tempo di ritenzione di soluzioni standard di n-alcane fra C12 e C32, e la quantificazione è stata determinata dalle curve di taratura per ciascun composto analizzando cinque standard esterni. I limiti di quantificazione sono in funzione del primo punto di taratura e i campioni di bianco sono



stati eseguiti per l'intera procedura.

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) - Utilizzando un cilindro graduato si sono misurati 0.9 l di campione che sono stati travasati dal cilindro nell'imbuto separatore. Qui sono stati aggiunti 40 ml di diclorometano. Tale imbuto è stato agitato energicamente per circa 20 con sfiato periodico per scaricare la pressione in eccesso. Lo strato organico è stato lasciato separato dalla fase acquosa per un minimo di 10 e si è ripetuta l'estrazione per altre due volte con porzioni fresche di solvente; al termine di tali operazioni i tre estratti di solvente sono stati uniti. L'essiccazione del campione dell'estratto è avvenuta tramite passaggio dello stesso su colonna di vetro, riempita con 20 g di sodio solfato anidro. Successivamente è stata eseguita la concentrazione in evaporatore rotante per effettuare il cambio del solvente (in toluene) per la successiva analisi cromatografica condotta mediante l'impiego di gascromatografo con rilevatore a spettrometro di massa.

La concentrazione di 16 IPA (priority pollutants per la USEPA) (Naftalene, Acenaftene, Acenaftilene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indenopirene) (fig. 2.14) è stata determinata con sistema GC-MS/MS. La colonna cromatografica utilizzata è la DB-EUPAH e il rilevatore uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo. Il limite di rilevabilità è compreso fra 0,0001 e 0,0006 $\mu\text{g l}^{-1}$. Campioni di bianco sono stati eseguiti per l'intera procedura. Recupero e precisione sono stati validati con campioni di riferimento certificati e verificati per ogni sequenza analitica con appositi campioni QC. L'introduzione in fase di estrazione di uno standard surrogato garantisce che per ciascun campione l'estrazione sia stata condotta con successo. La metodica è stata ulteriormente verificata tramite periodica attività di intercalibrazione internazionale.

Lo strumento utilizzato è un sistema GC-MS/MS (triplo quadrupolo) Agilent con autocampionatore G4513A, GC 7890B, QqQ 7000C con montata colonna DB-EUPAH (All. A1-X).

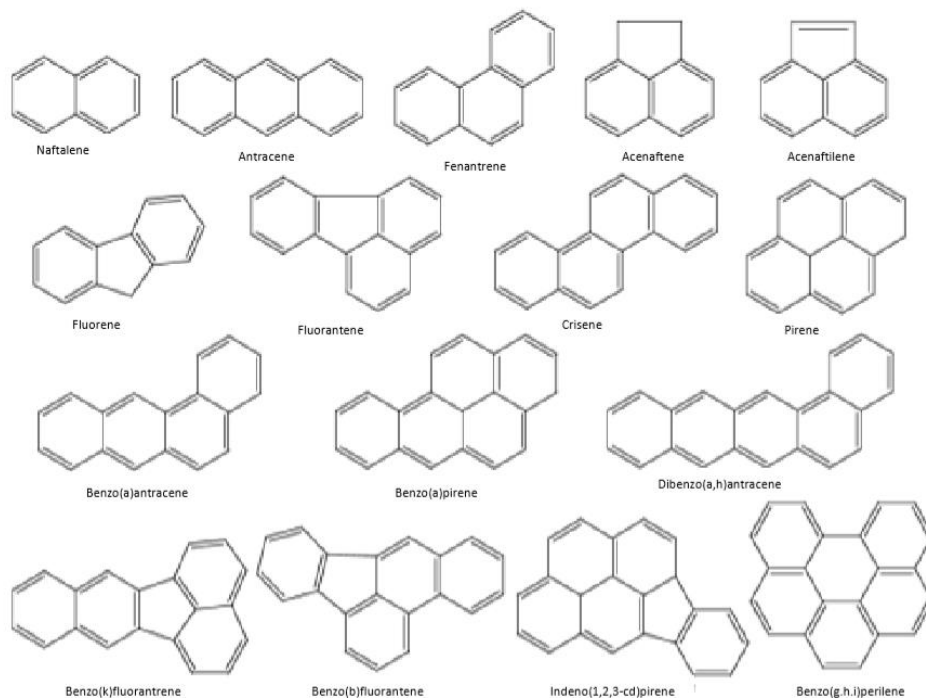


Fig. 2.4 I 16 IPA prioritari secondo l'US-EPA.

Glicole etilenico - È stato misurato nei campioni di acqua mediante tecnica cromatografica utilizzando il rilevamento a ionizzazione di fiamma (FID). L'analisi in campioni d'acqua di mare non prevede la preparazione del campione, che è stato pertanto iniettato direttamente nello strumento previo prelievo di aliquota tarata.

I dati raccolti sono stati restituiti in forma grafica in modo da descrivere l'andamento dei parametri lungo la colonna d'acqua, lungo transetti e spazialmente utilizzando appositi software.

Per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati registrati e raccolti tramite le sonde CTD è stato utilizzato un software fornito dalla casa produttrice seguendo le norme suggerite dall'UNESCO (UNESCO, 1988) e riportate sul manuale "Handbook of method protocols" (Artegiani, 1996); le grandezze derivate, come salinità e anomalie della densità, sono state calcolate secondo gli algoritmi dell'UNESCO (UNESCO, 1983).

Per le elaborazioni grafiche sono stati utilizzati il software Grapher™ (Vers. 10.5.1011) della Golden Software, Inc., e il software Ocean Data View (© 2016 Reiner Schlitzer - Vers: 4.7.6).



3. RISULTATI

3.1. CARATTERISTICHE FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA

3.1.1. TEMPERATURA, SALINITÀ, TORBIDITÀ, OSSIGENO DISCIOLTO E FLUORESCENZA INDOTTA

Nella campagna di **marzo** (fig. 3.1) i profili verticali di temperatura hanno mostrato valori omogenei lievemente più elevati in superficie (media $12,72 \pm 0,32$ °C) e valori minimi ed omogenei nello strato più profondo (media $11,88 \pm 0,14$ °C). Si discostano da questo andamento i profili delle stazioni di controllo BO5 e BO7.

La salinità ha presentato una distribuzione verticale con valori minimi omogenei in superficie (media $38,83 \pm 0,01$ psu), valori variabili a quote intermedie e massimi omogenei nello strato più profondo (media $38,83 \pm 0,01$ psu). Anche per la salinità i profili delle stazioni di controllo BO5 e BO7 si discostano dalla media.

Sono stati registrati valori bassi di torbidità (< 1 mg l⁻¹) ed omogenei in tutta la colonna d'acqua e in tutte le stazioni fino circa 60 m di profondità, in lieve aumento verso il fondo (massimo $1,5$ mg l⁻¹, stazione BO3).

L'ossigeno disciolto alla saturazione ha fatto registrare valori uniformi di poco superiori al 100% fino a circa 40 m di profondità (media $101,1 \pm 0,6\%$) e valori uniformi $< 100\%$ nel resto della colonna d'acqua (media $99,5 \pm 0,7\%$).

Le mappe areali (fig. 3.2) confermano quanto osservato con i profili verticali, evidenziando la sostanziale omogeneità nella distribuzione di temperatura in superficie, ad eccezione della stazione di controllo BO5 (media $12,77 \pm 0,42$ °C), ed al fondo (media $11,81 \pm 0,02$ °C).

La salinità ha fatto registrare un debole gradiente NE-SO nella sua distribuzione in superficie ($s \sim 0,25$ psu) mentre valori fortemente omogenei e più elevati hanno caratterizzato il fondo (media $38,96 \pm 0,00$ psu).

La fluorescenza (fig. 3.3) ha presentato valori molto bassi ($< 0,3$ g l⁻¹) ovunque nei primi 20 m di profondità e valori omogenei di poco superiori nel resto della colonna d'acqua (media $0,4 \pm 0,1$ g l⁻¹).

Nel mese di **maggio** (fig. 3.4) la distribuzione verticale di temperatura ha messo in evidenza la presenza di una consistente stratificazione, con valori massimi omogenei nei primi 10 m dalla superficie (media $21,92 \pm 0,18$ °C), in rapida diminuzione verso i minimi in uno strato omogeneo al fondo (media $12,33 \pm 0,03$ °C).



La salinità ha mostrato valori più bassi e variabili in superficie (minimo 38,46 psu in BO8) che gradualmente aumentano con la profondità fino ai massimi, piuttosto elevati, registrati in uno strato omogeneo al fondo (media $38,92 \pm 0,0$ psu).

La torbidità ha presentato valori bassi ed omogenei ovunque fino a circa 50 m di profondità (media $1,0 \pm 0,0$ mg l⁻¹), per poi aumentare fino a raggiungere i massimi al fondo ($1,6$ mg l⁻¹ in BO3).

L'ossigeno disciolto alla saturazione ha fatto registrare valori massimi tra i 10 m e i 30 m di profondità (media $109,6 \pm 0,9\%$), per poi diminuire fino ai minimi rilevati al fondo in uno strato piuttosto omogeneo (media $90,4 \pm 0,9\%$).

Le mappe areali (fig. 3.5) evidenziano la distribuzione omogenea di temperatura con valori più elevati in superficie (media $21,95 \pm 0,17$ °C) e più bassi al fondo (media $12,32 \pm 0,04$ °C). La distribuzione di salinità ha confermato la discreta variabilità tra le stazioni in superficie ($s \sim 0,33$ psu) e la forte omogeneità con valori massimi elevati al fondo (media $38,92 \pm 0,00$ psu).

La fluorescenza (fig. 3.6) è stata ovunque molto bassa in superficie ($< 0,2$ g l⁻¹), con valori massimi registrati a circa 50 m di profondità (massimo $1,7$ g l⁻¹ in BO8).

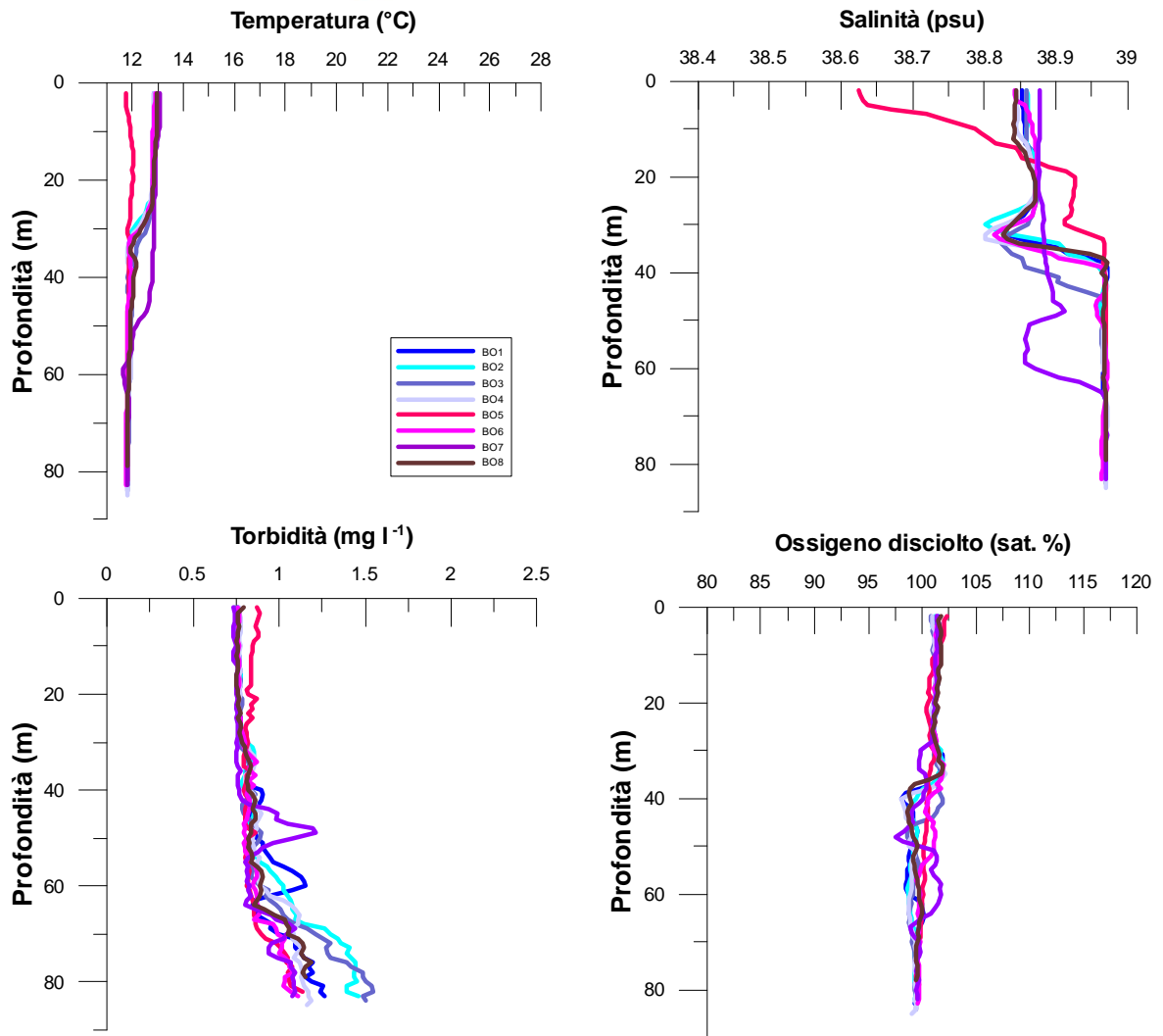


Fig. 3.1 - Profili di temperatura (°C), salinità (psu), torbidità (mg l⁻¹) e ossigeno disciolto in % di saturazione (sat %). **Marzo 2022.**

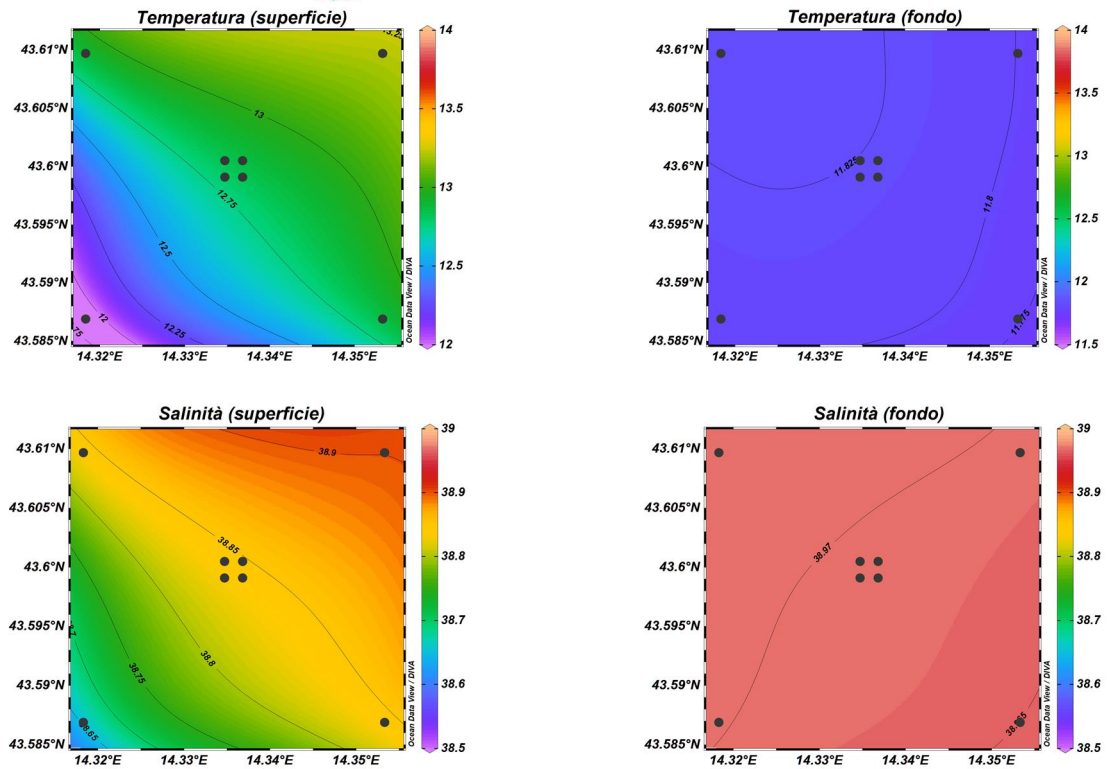


Fig. 3.2 - Mappe areali rappresentanti la temperatura (°C) e la salinità (psu) in superficie e al fondo. **Marzo 2022**. Grafico realizzato mediante il software Ocean Data View ó ODV (© 2016 Reiner Schlitzer).

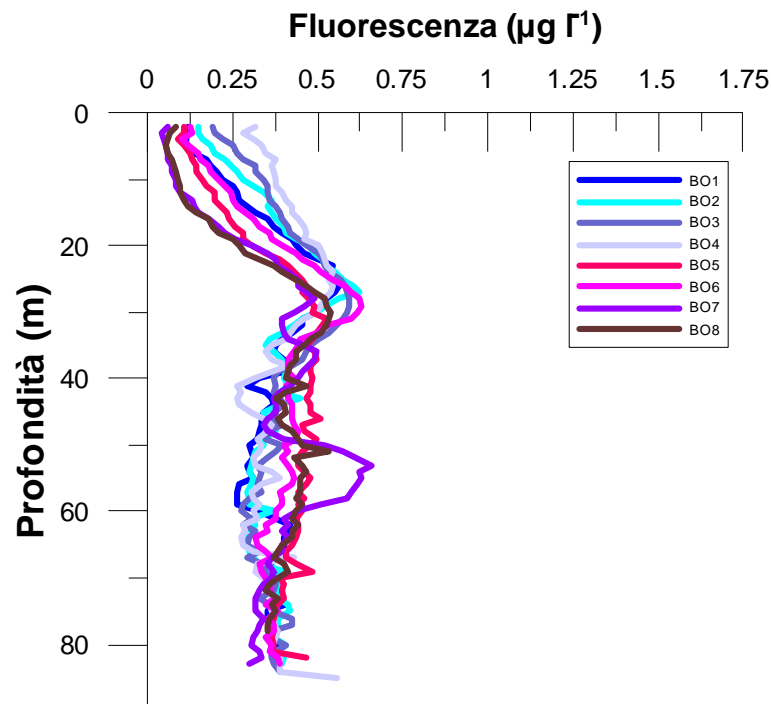


Fig. 3.3 - Profili di fluorescenza ($\mu\text{g } \Gamma^{-1}$). **Marzo 2022**.

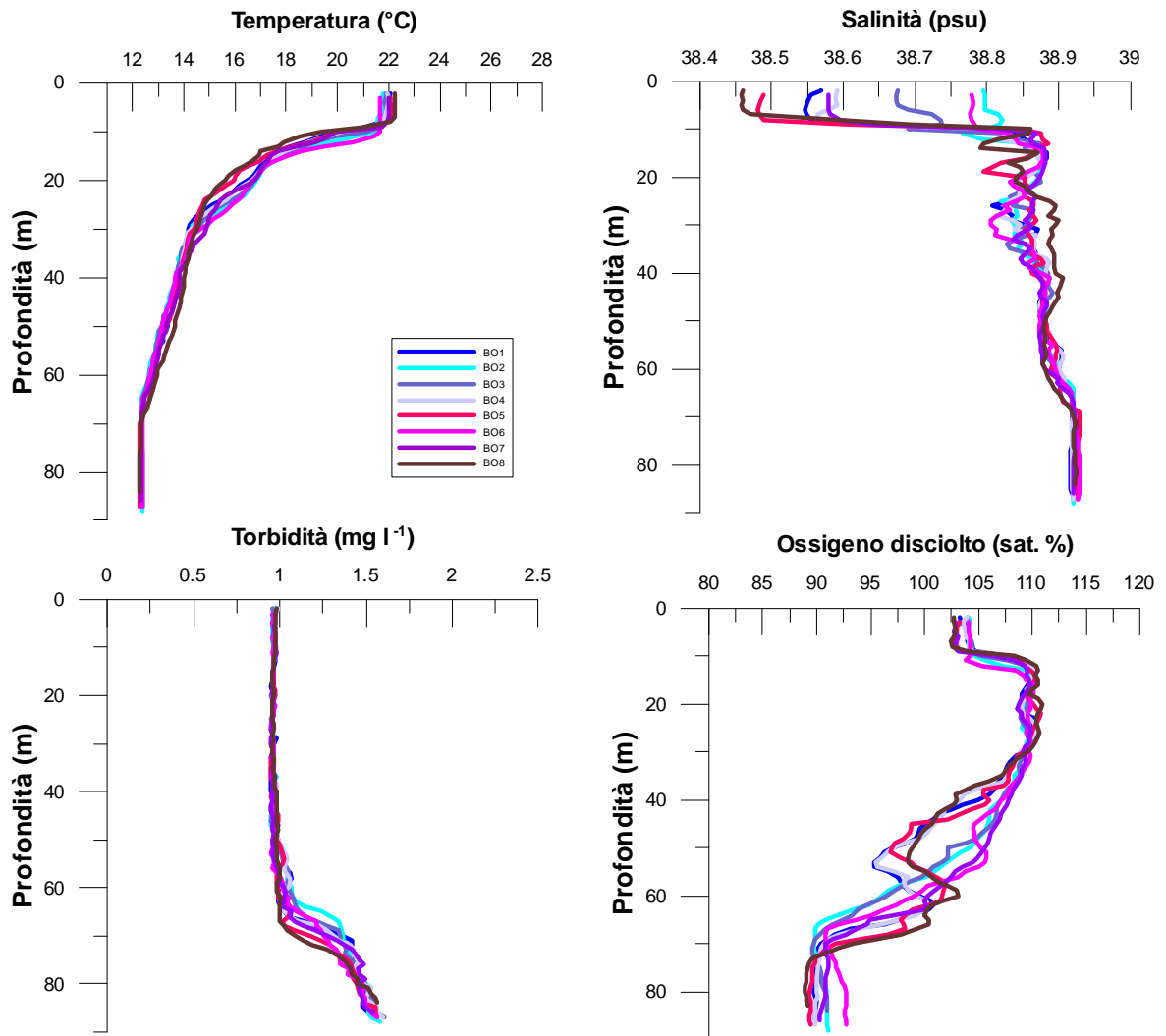


Fig. 3.4- Profili di temperatura (°C), salinità (psu), torbidità (mg l-1) e ossigeno disciolto in % di saturazione (% sat). **Maggio 2022.**

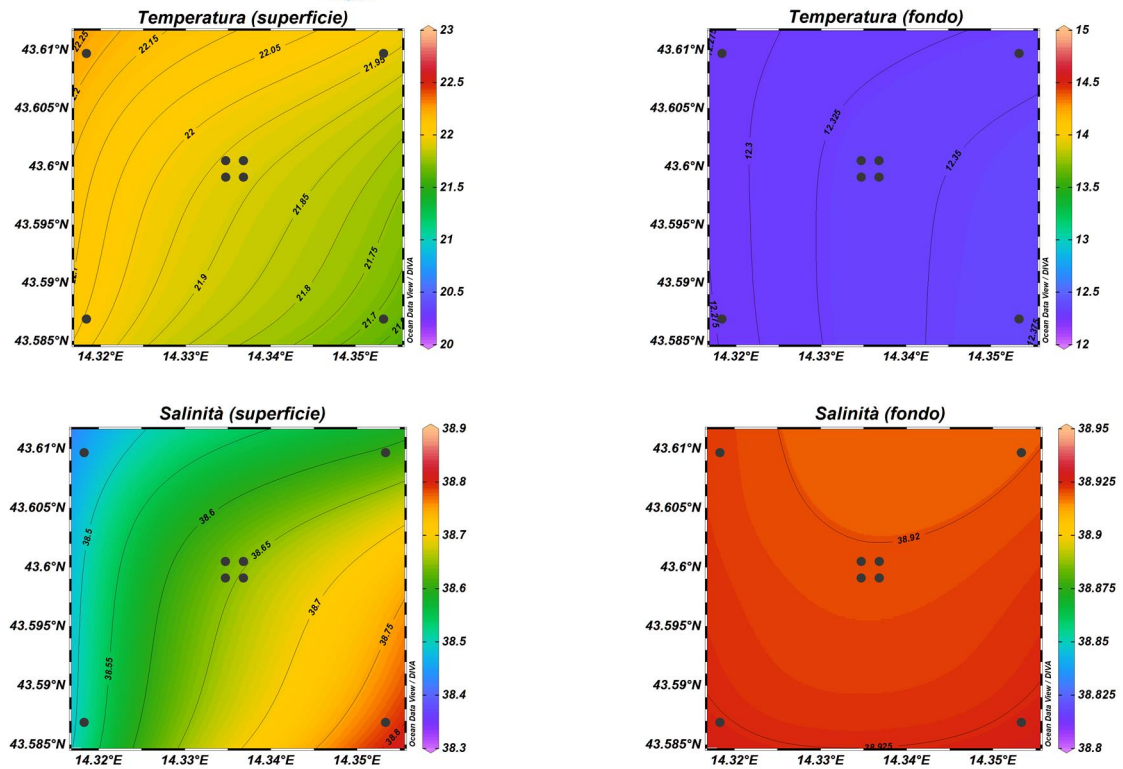


Fig. 3.5 - Mappe areali rappresentanti la temperatura (°C) e la salinità (psu) in superficie e al fondo. **Maggio 2022**. Grafico realizzato mediante il software Ocean Data View ó ODV (© 2016 Reiner Schlitzer).

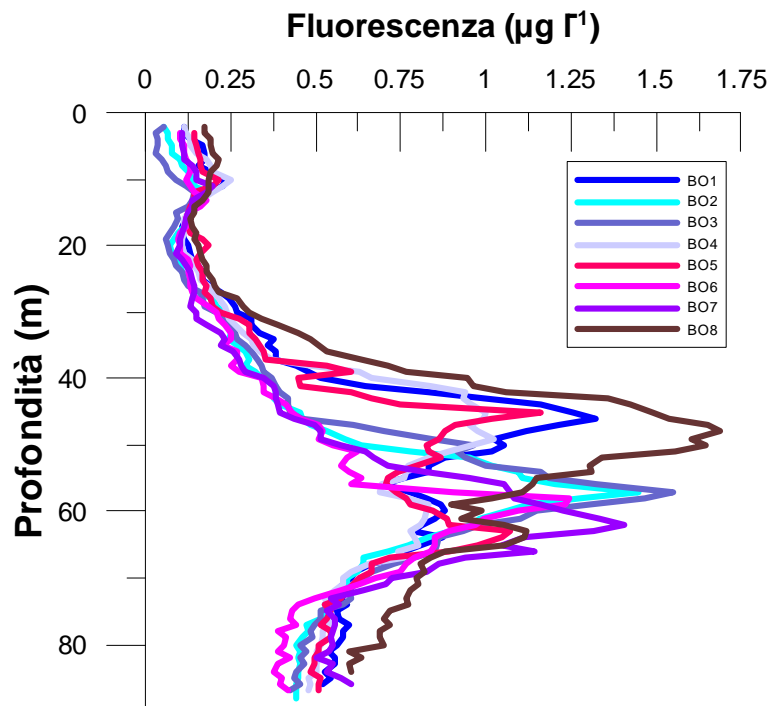


Fig. 3.6 - Profili di fluorescenza ($\mu\text{g } \Gamma^1$). **Maggio 2022**.



3.1.2. NUTRIENTI

I risultati relativi ai nutrienti della campagna di **marzo 2022** sono graficati nelle figure 3.7, 3.8 e 3.9. Le concentrazioni medie dei nutrienti azotati sono risultate piuttosto contenute e pari a $0,27 \pm 0,12 \mu\text{M}$ per i nitrati (NO_3), $0,21 \pm 0,08 \mu\text{M}$ per i nitriti (NO_2) e $0,02 \pm 0,02 \mu\text{M}$ per l'ammonio (NH_4). I nitrati hanno presentato concentrazioni più elevate nelle acque superficiali, i nitriti nelle acque più profonde, mentre per l'ammonio non è stato osservato alcun andamento particolare. La concentrazione media di NO_3 in superficie è risultata pari a $0,41 \pm 0,09 \mu\text{M}$, il valore massimo ($0,61 \mu\text{M}$) è stato misurato in superficie della stazione BO5, mentre il minimo ($0,10 \mu\text{M}$) è stato riscontrato a 40 m in BO6. La concentrazione media più elevata di NO_2 ha caratterizzato la quota a 40 m ed è risultata pari a $0,30 \pm 0,11 \mu\text{M}$, con il massimo ($0,45 \mu\text{M}$) nella stazione BO1, mentre il minimo ($0,13 \mu\text{M}$) è stato riscontrato in superficie nelle stazioni BO2, BO6 e in superficie e a 20 m di BO8. La concentrazione massima di NH_4 ($0,07 \mu\text{M}$) è stata misurata a 40 m nella Stazione BO2 e al fondo della stazione BO4, mentre valori inferiori al limite di rilevanza strumentale sono stati riscontrati a quote variabili in tutte le stazioni.

I fosfati (PO_4) sono risultati generalmente contenuti ed omogenei ($0,01 \pm 0,01 \mu\text{M}$), il valore massimo ($0,05 \mu\text{M}$) è stato osservato al fondo nella stazione BO4, mentre concentrazioni inferiori o uguali al limite di rilevanza strumentale hanno caratterizzato quote variabili di tutte le stazioni.

La concentrazione media di silicati ($\text{Si}(\text{OH})_4$) è risultata pari a $1,71 \pm 0,12 \mu\text{M}$, valori lievemente più elevati hanno caratterizzato le quote a 40 m di profondità ($1,76 \pm 0,15 \mu\text{M}$), mentre il massimo ($1,98 \mu\text{M}$) e il minimo ($1,54 \mu\text{M}$) sono stati osservati in BO5 a 40 e a 20 m, rispettivamente.

I risultati relativi ai nutrienti della campagna di **maggio 2022** sono graficati nelle figure 3.10, 3.11 e 3.12. Le concentrazioni medie dei nutrienti azotati sono risultate pari a $0,38 \pm 0,50 \mu\text{M}$ per NO_3 , $0,06 \pm 0,10 \mu\text{M}$ per NO_2 , $0,03 \pm 0,04 \mu\text{M}$ per NH_4 . Valori di nitriti e nitrati più elevati hanno caratterizzato le quote di fondo, mentre l'ammonio è risultato omogeneamente distribuito.

Per i NO_3 i valori più bassi sono stati osservati alla quota di 20 m ($0,06 \pm 0,02 \mu\text{M}$), mentre al fondo i valori sono risultati in media $1,19 \pm 0,28 \mu\text{M}$, con il massimo ($1,51 \mu\text{M}$) riscontrato in BO8. La concentrazione media di NO_2 al fondo è risultata pari a $0,19 \pm 0,14 \mu\text{M}$ e il valore massimo ($0,47 \mu\text{M}$) è stato misurato al fondo in BO6, mentre valori

piuttosto contenuti ($0,07 \mu\text{M}$) e medie prossime al limite strumentale hanno caratterizzato le altre quote. Le concentrazioni di NH_4 sono variate tra valori inferiori al limite di rilevabilità strumentale, riscontrati a quote variabili in tutte le stazioni e un massimo di $0,22 \mu\text{M}$, misurato in superficie nella stazione BO4. Fatta eccezione per tale valore, le concentrazioni sono risultate sempre piuttosto contenute e inferiori a $0,08 \mu\text{M}$.

Per i fosfati i valori più elevati hanno caratterizzato le acque più profonde, dove le concentrazioni sono risultate in media pari a $0,03 \pm 0,02 \mu\text{M}$ e $0,04 \pm 0,01 \mu\text{M}$ a 40 m e al fondo rispettivamente, con il valore massimo ($0,06 \mu\text{M}$) osservato in BO5 a 40 m. Valori inferiori o prossimi al limite di rilevabilità strumentale sono stati osservati nelle altre due quote in tutte le stazioni.

La concentrazione media di silicati è pari a $1,65 \pm 0,99 \mu\text{M}$, mentre i massimi sono stati misurati nelle quote di fondo. La concentrazione media al fondo, infatti, è risultata pari a $3,33 \pm 0,06 \mu\text{M}$, il massimo ($3,42 \mu\text{M}$) è stato osservato al fondo in BO5, mentre nelle altre quote le concentrazioni sono risultate in media $0,18 \mu\text{M}$.

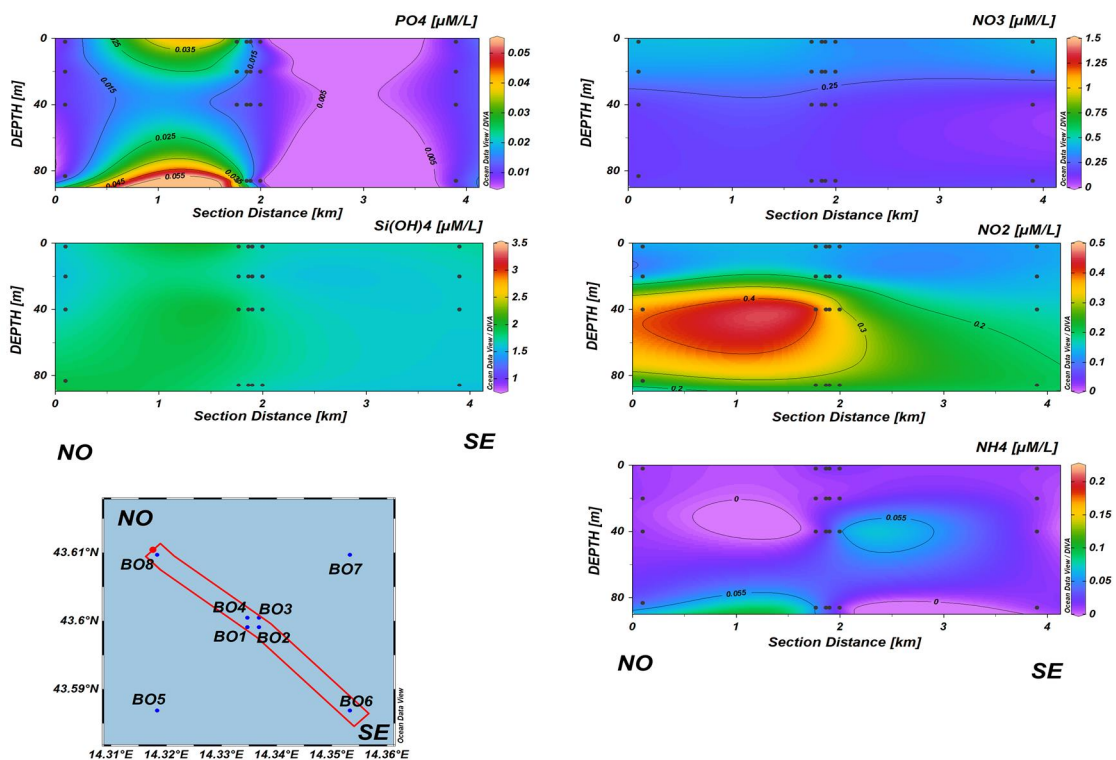


Fig. 3.7 - Sezioni NO-SE delle stazioni BO8, BO4, BO1, BO3, BO2 e BO6 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO_4), silicati (Si(OH)_4), nitrati (NO_3), nitriti (NO_2) e ammonio (NH_4) espresse in μM . **Marzo 2022.**

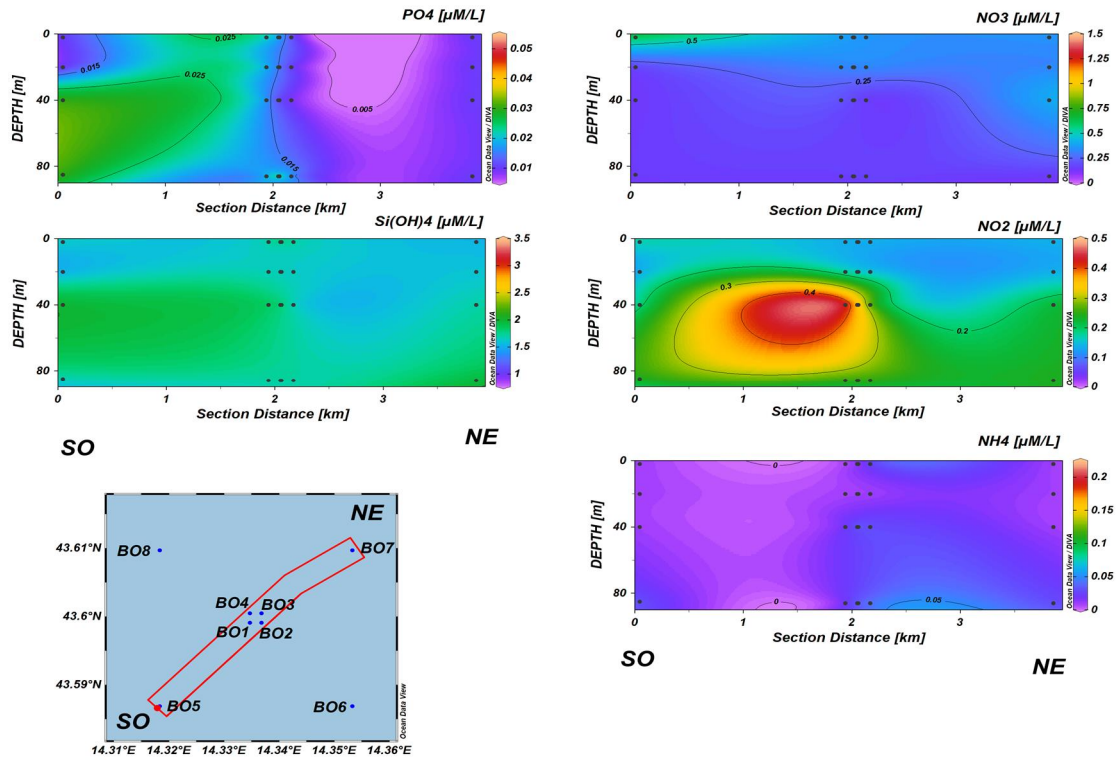


Fig. 3.8 - Sezioni SO-NE delle stazioni BO5, BO1, BO2, BO4, BO3 e BO7 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO₄), silicati (Si(OH)₄), nitrati (NO₃), nitriti (NO₂) e ammonio (NH₄) espresse in μM. **Marzo 2022.**

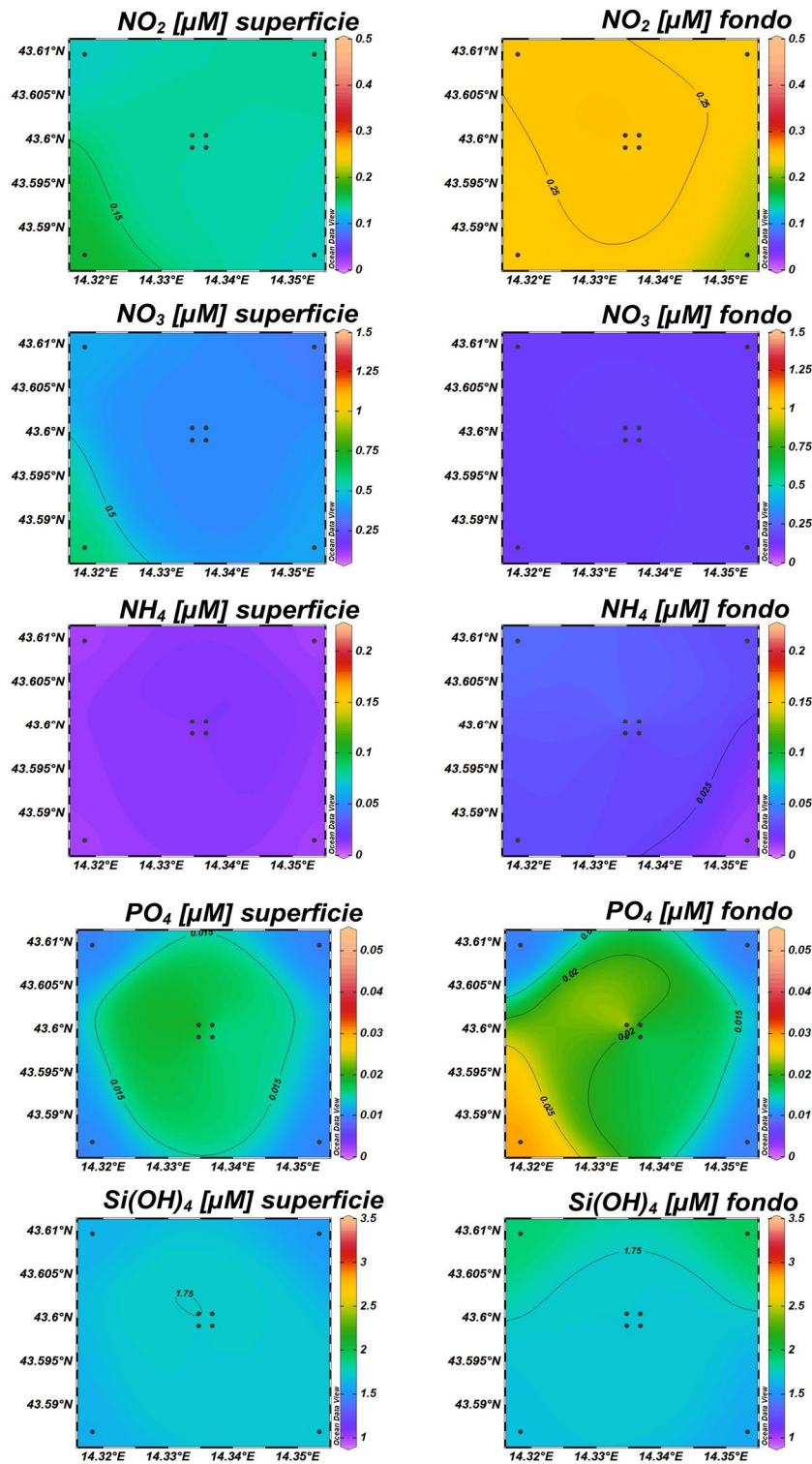


Fig. 3.9 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO₄), silicati (Si(OH)₄), nitrati (NO₃), nitriti (NO₂) e ammonio (NH₄) espresse in μM. **Marzo 2022.**

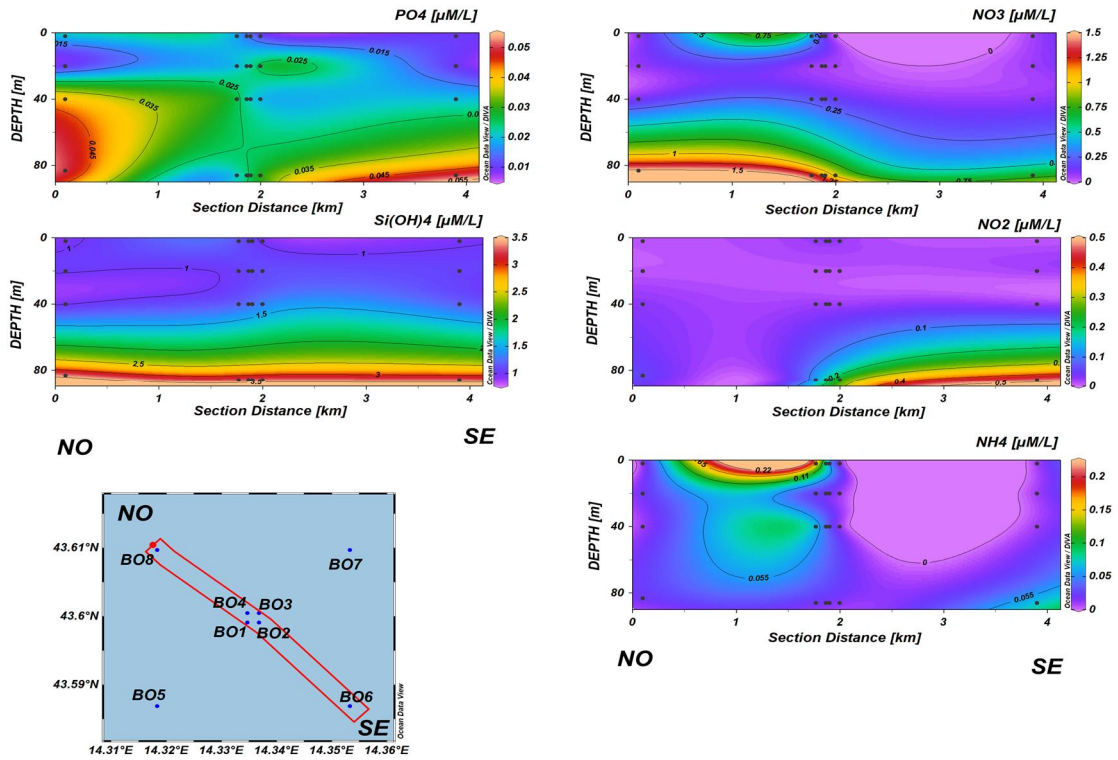


Fig. 3.10 - Sezioni NO-SE delle stazioni BO8, BO4, BO1, BO3, BO2 e BO6 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO_4), silicati (Si(OH)_4), nitrati (NO_3), nitriti (NO_2) e ammonio (NH_4) espresse in μM . **Maggio 2022.**

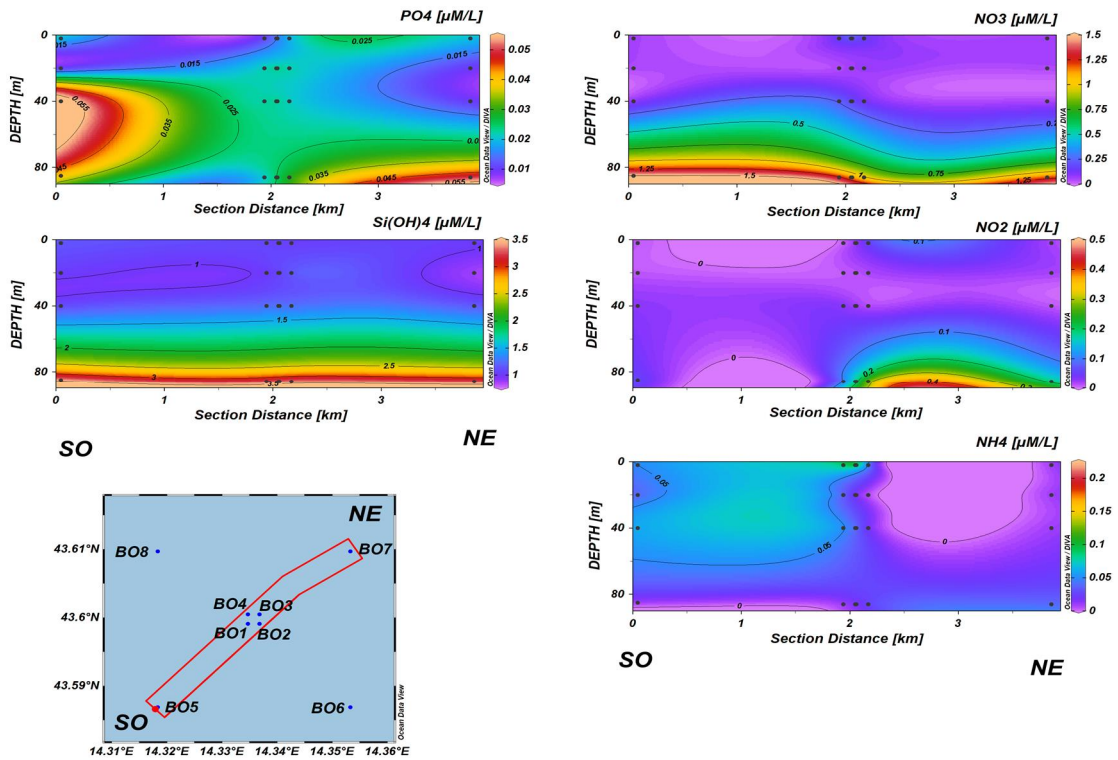


Fig. 3.11 - Sezioni SO-NE delle stazioni BO5, BO1, BO2, BO4, BO3 e BO7 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO_4), silicati (Si(OH)_4), nitrati (NO_3), nitriti (NO_2) e ammonio (NH_4) espresse in μM . **Maggio 2022.**

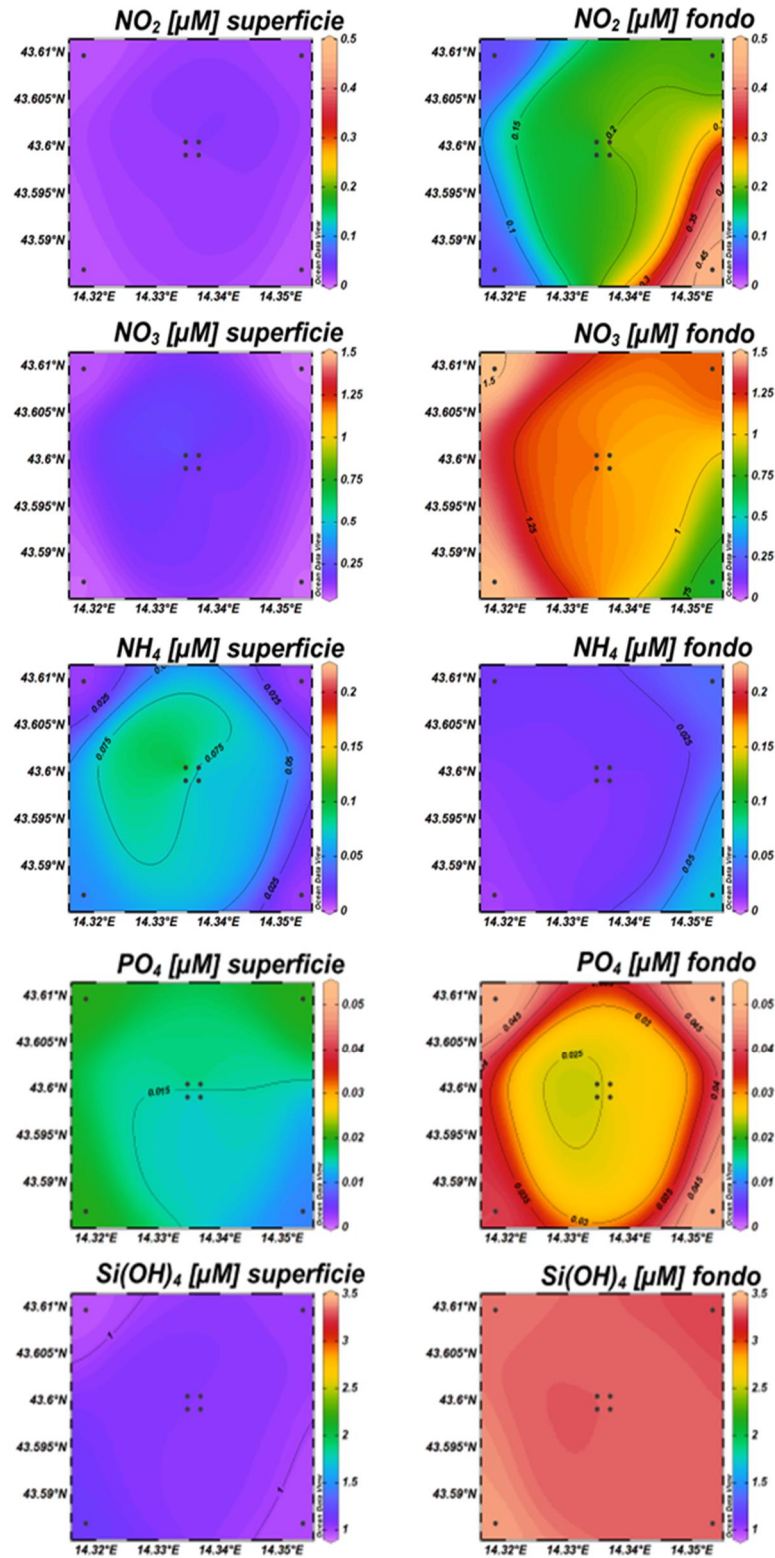


Fig. 3.12 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO₄), silicati (Si(OH)₄), nitrati (NO₃), nitriti (NO₂) e ammonio (NH₄) espresse in μM. **Maggio 2022.**



3.1.3. PIGMENTI CLOROFILLIANI E PARTICELLATO SOSPESO

I risultati di **marzo 2022** relativi ai pigmenti clorofilliani e al TSM sono illustrati nelle figure 3.13, 3.14 e 3.15. In occasione di tale campagna, la concentrazione della clorofilla *a* (Chl *a*) è risultata mediamente pari a $268,7 \pm 35,4$ ng l⁻¹, con un massimo di 361,3 ng l⁻¹ ed un minimo di 215,7 ng l⁻¹ misurati rispettivamente a 20 m in BO6 ed al fondo in BO1. La clorofilla *b* (Chl *b*) e la clorofilla *c* (Chl *c*) hanno presentato concentrazioni medie rispettivamente pari a $17,6 \pm 4,0$ ng l⁻¹ e $67,7 \pm 10,7$ ng l⁻¹. Il valore più elevato di Chl *b* (26,5 ng l⁻¹) è stato misurato a 20 m di profondità in BO6, analogamente a quanto osservato per la Chl *a*, mentre la concentrazione minima (11,3 ng l⁻¹) è stata riscontrata al fondo della stazione BO4. Anche il massimo di Chl *c* (96,9 ng l⁻¹) è stato misurato a 20 m in BO6, mentre la concentrazione minima (47,2 ng l⁻¹) in superficie della medesima stazione. Nel complesso le concentrazioni di pigmenti clorofilliani hanno presentato concentrazioni più elevate a 20 m di profondità.

Il materiale particellato (TSM) ha presentato una concentrazione media pari a $1,0 \pm 0,5$ mg l⁻¹. In generale una maggiore concentrazione è stata riscontrata nelle quote di fondo. Il massimo (2,7 mg l⁻¹) è stato misurato in questa quota in BO7, mentre il minimo (0,5 mg l⁻¹) è stato riscontrato a 20 m nelle stazioni BO2 e BO8.

I risultati di **maggio 2022** relativi ai pigmenti clorofilliani e al TSM sono illustrati nelle figure 3.16, 3.17 e 3.18. In occasione di tale campagna, la concentrazione media di Chl *a* è risultata pari a $185,1 \pm 98,3$ ng l⁻¹, con un massimo di 474,2 ng l⁻¹ misurato a 40 m in BO8 ed un minimo di 74,5 ng l⁻¹ a 20 m in BO7. La clorofilla *b* (Chl *b*) e la clorofilla *c* (Chl *c*) hanno presentato concentrazioni medie rispettivamente pari a $18,4 \pm 10,8$ ng l⁻¹ e $67,9 \pm 37,7$ ng l⁻¹. I valori massimo (40,8 ng l⁻¹) e minimo (5,6 ng l⁻¹) di Chl *b* sono stati misurati in BO8, rispettivamente a 40 m e in superficie. Il massimo di Chl *c* (146,4 ng l⁻¹) è stato misurato a 40 m in BO8, analogamente a quanto osservato per la Chl *a* e Chl *b*, mentre la concentrazione minima (29,0 ng l⁻¹) è stata osservata a 20 m della stazione BO6. In generale le concentrazioni più elevate di pigmenti clorofilliani sono state rilevate nelle acque di fondo.

Con una concentrazione media pari a $0,4 \pm 0,3$ mg l⁻¹, il TSM ha presentato valori più elevati nelle acque di fondo, analogamente a quanto osservato per i pigmenti clorofilliani. Il massimo (1,0 mg l⁻¹) è stato registrato infatti al fondo in BO1 e BO6, mentre il valore

minimo ($0,1 \text{ mg l}^{-1}$) è stato misurato tra la superficie e i 40 m di profondità in tutte le stazioni eccetto che in BO8.

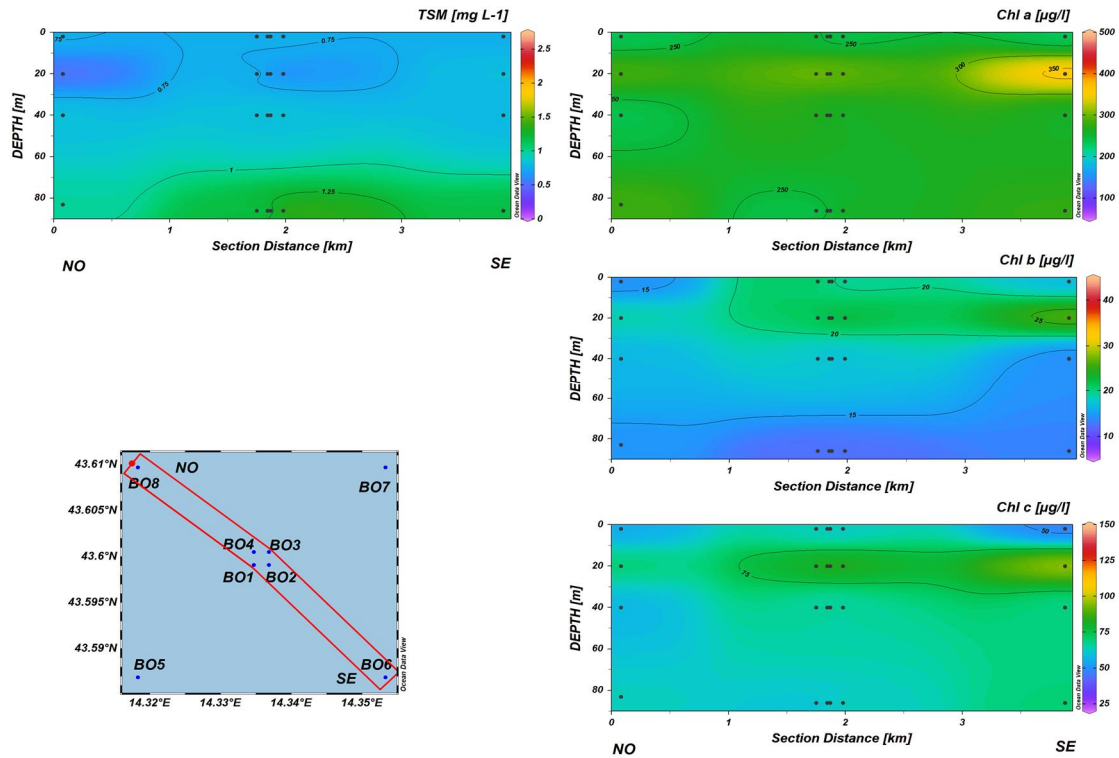


Fig. 3.13 - Sezioni NO-SE delle stazioni BO8, BO4, BO1, BO3, BO2 e BO6 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l^{-1} , clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l^{-1} . **Marzo 2022.**

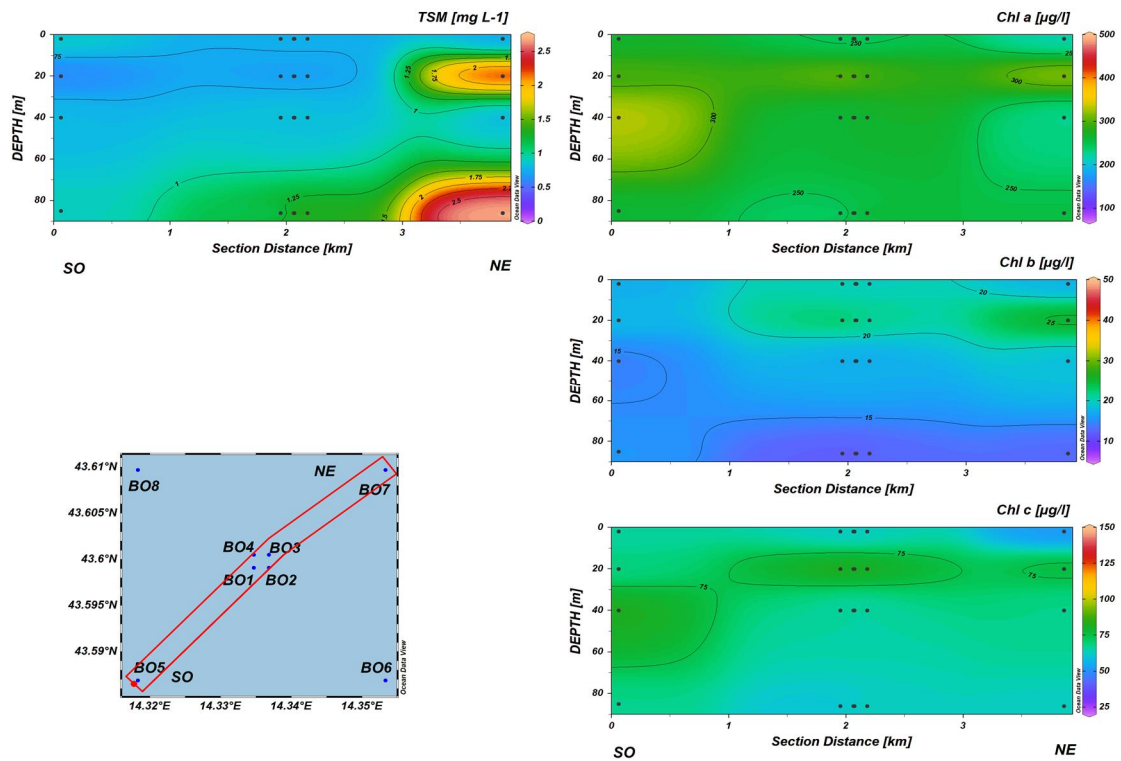


Fig. 3.14 - Sezioni SO-NE delle stazioni BO5, BO1, BO2, BO4, BO3 e BO7 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l^{-1} , clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l^{-1} . **Marzo 2022.**

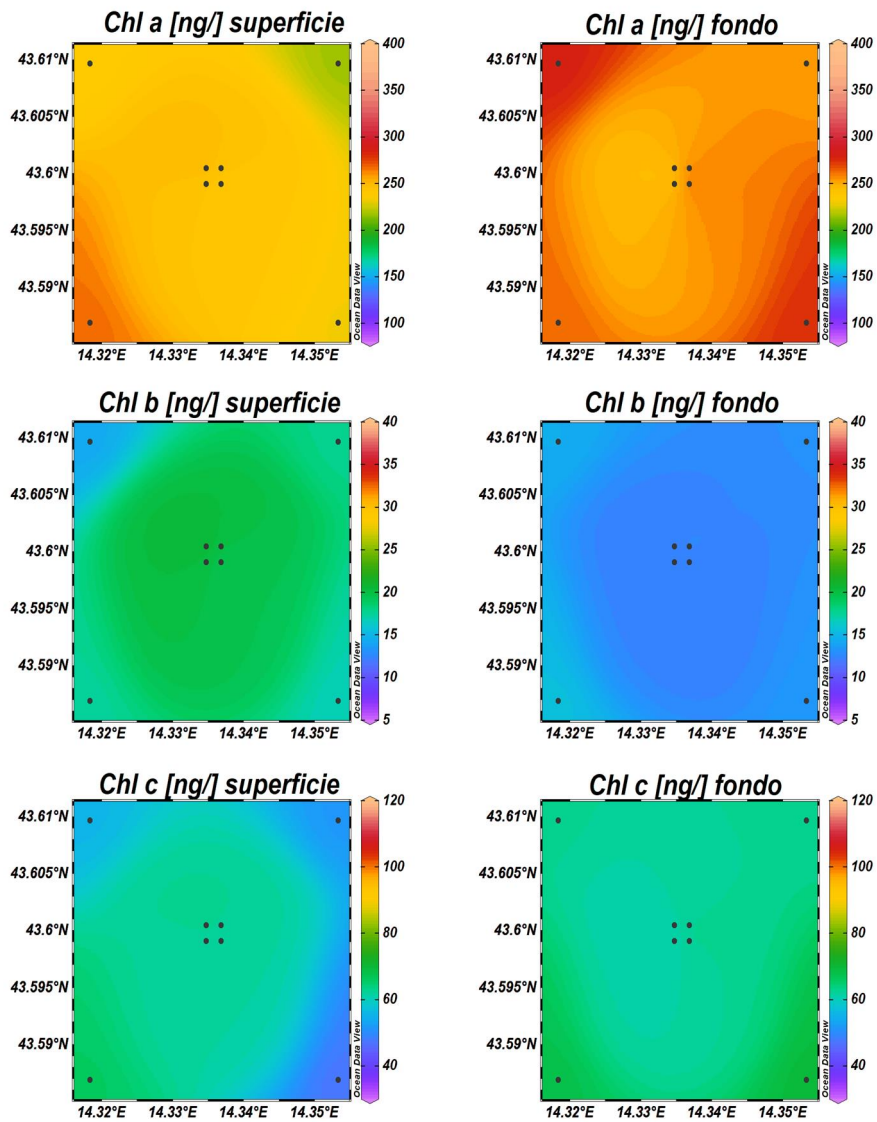


Fig. 3.15 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b) e clorofilla c (Chl c) espresse in ng l^{-1} . **Marzo 2022.**

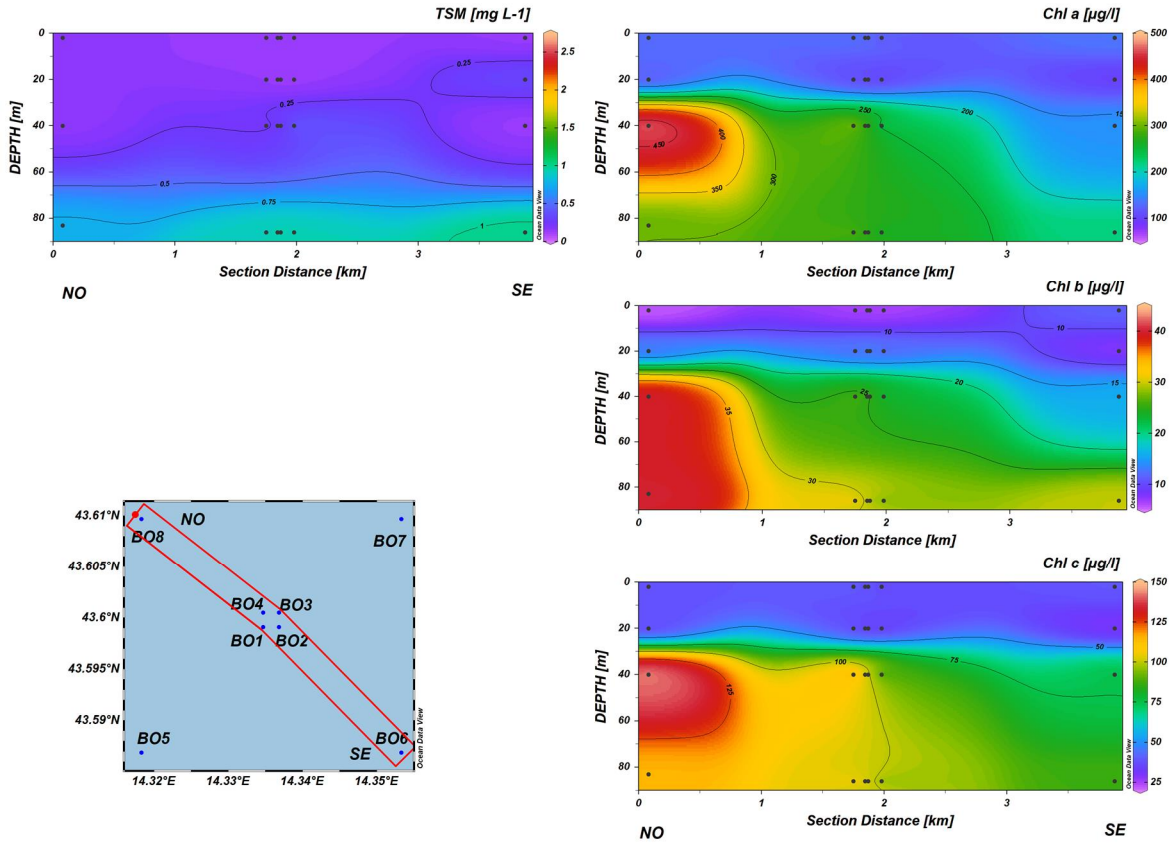


Fig. 3.16 - Sezioni NO-SE delle stazioni BO8, BO4, BO1, BO3, BO2 e F6 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l⁻¹, clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l⁻¹. **Maggio 2022.**

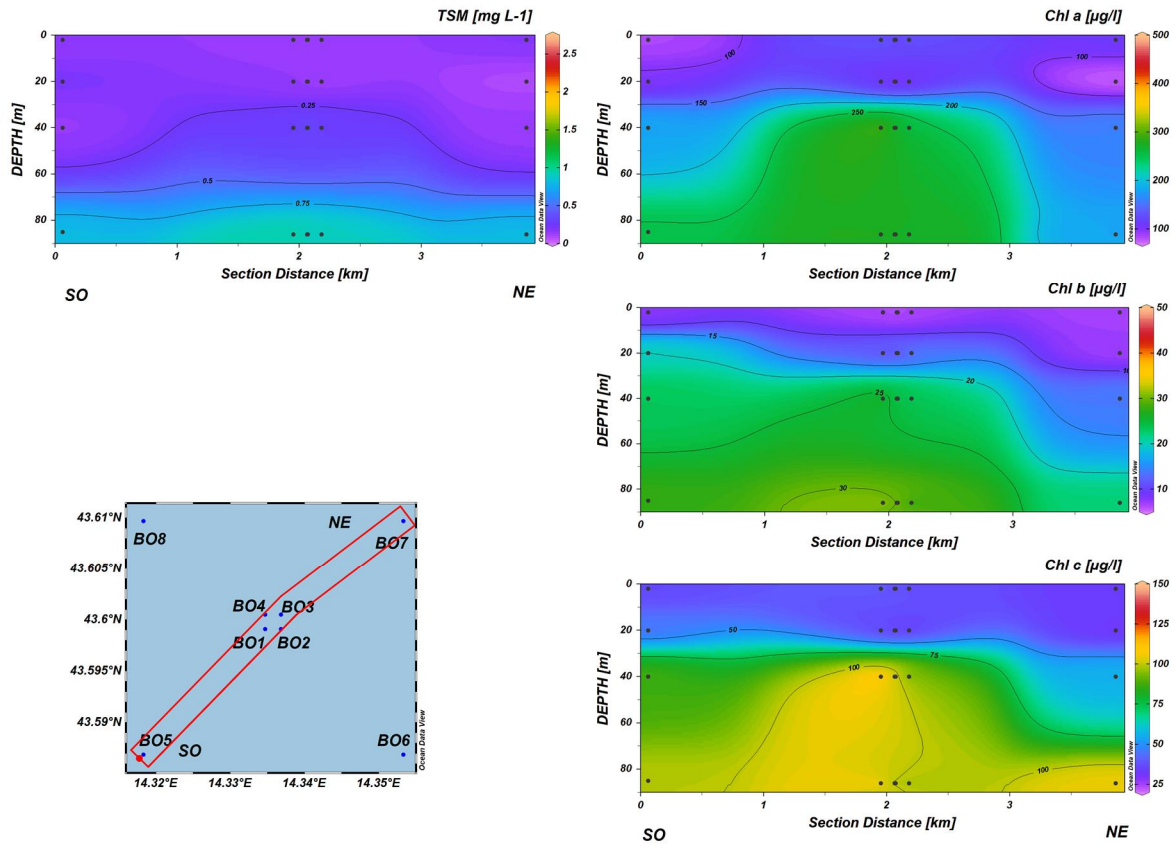


Fig. 3.17 - Sezioni SO-NE delle stazioni BO5, BO1, BO2, BO4, BO3 e BO7 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l⁻¹, clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l⁻¹. **Maggio 2022.**

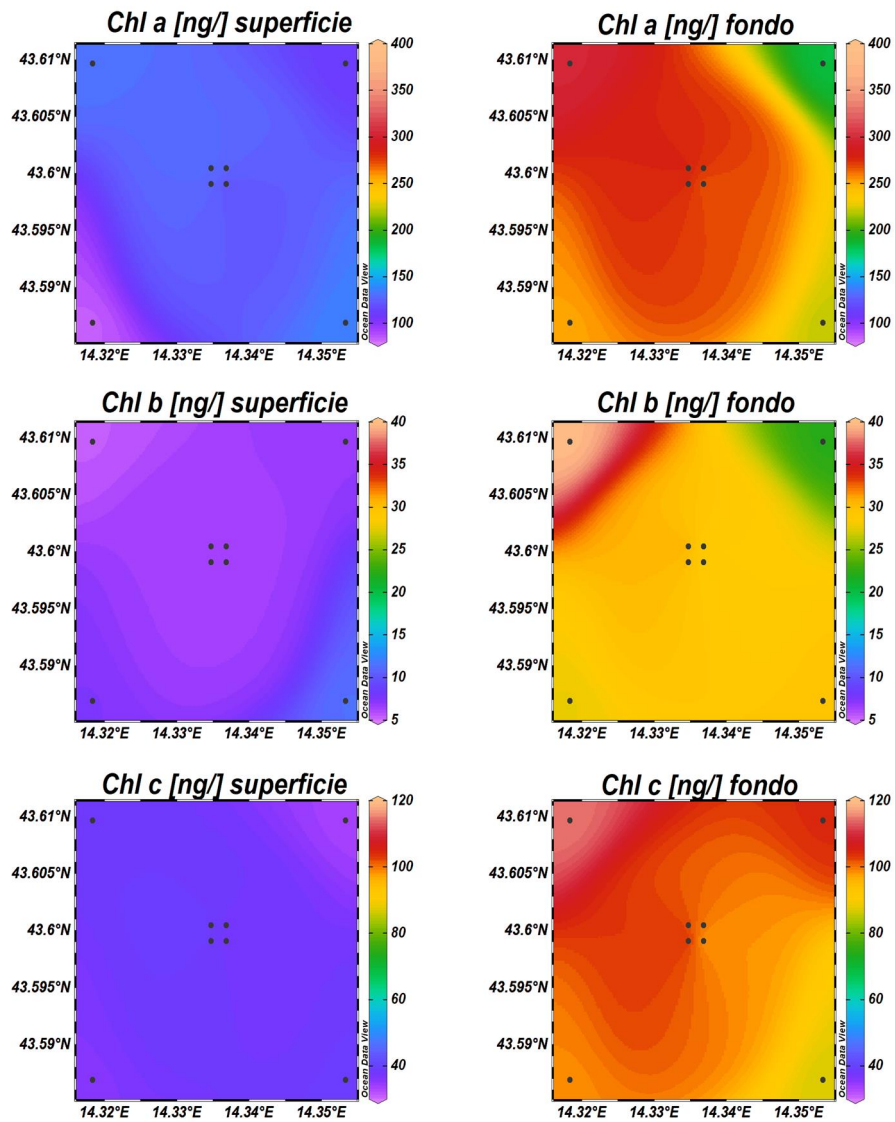


Fig. 3.18 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b) e clorofilla c (Chl c) espresse in ng l-1. **Maggio 2022.**



3.1.4. IDROCARBURI TOTALI ALIFATICI, IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI, BTEX

Gli **Idrocarburi totali (IT)**, gli **Idrocarburi Alifatici (IA)** e gli **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)** rilevati nei due monitoraggi svolti nel 1° semestre del 2022 sono riportati nelle Tab. 3-I.

In entrambe le campagne sia le concentrazioni di IT (come n-esano) che di IA sono risultate inferiori ai rispettivi limiti di rilevabilità analitici in tutti i campioni.

Gli **IPA** in marzo hanno presentato concentrazioni piuttosto contenute in tutti i campioni, ossia comprese tra $<0,0028$ (a 40 m e al fondo di BO7) e $0,0142 \mu\text{g/L}$ (a 40 m di BO3). La concentrazione media è risultata pari a $0,004 \pm 0,004 \mu\text{g/L}$ e a $0,001 \pm 0,0003 \mu\text{g/L}$ nei gruppi di stazioni BO1-BO4 e BO5-BO8, rispettivamente.

In maggio valori di IPA inferiori al limite di rilevabilità ($<0,0028 \mu\text{g/L}$) sono stati misurati in diversi campioni, sia nei pressi della piattaforma che nei controlli. Quando quantificabili, le concentrazioni sono risultate comunque molto contenute con un valore massimo pari a $0,0106 \mu\text{g/L}$ rilevato in BO7 a 20 m di profondità.

I valori misurati per i **Solventi Organici Aromatici (BTEX)** sono riportati in Tab. 3-II.

A marzo sia il **benzene** che il **toluene** sono risultati al di sotto dei rispettivi limiti di rilevabilità analitici in tutti i campioni. Lo **etilbenzene** invece ha presentato concentrazioni comprese tra $<0,01 \mu\text{g/L}$ (al fondo di BO2 e BO5, superficie di BO7 e di BO8) e $0,056 \mu\text{g/L}$ (al fondo di BO3). Il valore medio misurato considerando le stazioni situate a 100 m dalla piattaforma (BO1-BO4) è risultato leggermente superiore a quello dei controlli (BO5-BO8), ossia $0,024 \pm 0,012$ e $0,019 \pm 0,005 \mu\text{g/L}$, rispettivamente. Non si osserva alcun gradiente di concentrazione con l'aumentare della profondità in tutte le stazioni. Lo **stirene** ha presentato concentrazioni quantificabili in tutti i campioni, comprese tra $0,053$ e $0,106 \mu\text{g/L}$ nelle stazioni vicine alla piattaforma e tra $0,042$ e $0,070 \mu\text{g/L}$ nei controlli. Valori medi pari a $0,081 \pm 0,014$ e a $0,054 \pm 0,009 \mu\text{g/L}$ hanno caratterizzato BO1-BO4 e BO5-BO8, rispettivamente. Le concentrazioni di **xilene** sono variate nell'intervallo $0,021$ - $0,160 \mu\text{g/L}$ per le stazioni situate a 100 m dalla piattaforma e nel range $<0,02$ - $0,093 \mu\text{g/L}$ per quanto riguarda i controlli. I valori medi, invece sono risultati pari a $0,074 \pm 0,041$ e $0,057 \pm 0,021 \mu\text{g/L}$ in BO1-BO4 e BO5-BO8, rispettivamente.

In maggio tutti i BTEX considerati hanno presentato concentrazioni inferiori ai rispettivi limiti di quantificazione nella maggior parte dei campioni, specialmente toluene e stirene.



Quando quantificabili, le concentrazioni sono comunque risultate molto modeste. I valori massimi infatti sono risultati pari a 0,0115 µg/L per il benzene (BO4, 20 m), 0,194 µg/L per l'etilbenzene (BO1, 40 m) e 0,18 µg/L per lo xilene (BO1, 40 m).

Tab. 3- I - Concentrazioni (µg/L) di Idrocarburi Totali, IA e IPA misurate nei survey condotti a marzo e maggio 2022.

Stazione	Marzo			Maggio		
	Idrocarburi Totali (n-esano)	IA (C10-C32)	IPA (16 IPA)	Idrocarburi Totali (n-esano)	IA (C10-C32)	IPA (16 IPA)
BO1 Sup	<31	<23	0,0037	<31	<23	0,00098
BO1 20 m	<31	<23	0,00139	<31	<23	0,00086
BO1 40 m	<31	<23	0,00083	<31	<23	0,00079
BO1 Fondo	<31	<23	0,00116	<31	<23	0,00090
BO2 Sup	<31	<23	0,00124	<31	<23	0,00104
BO2 20 m	<31	<23	0,00083	<31	<23	0,00121
BO2 40 m	<31	<23	0,00078	<31	<23	0,00115
BO2 Fondo	<31	<23	0,00077	<31	<23	0,00111
BO3 Sup	<31	<23	0,0131	<31	<23	<0,0028
BO3 20 m	<31	<23	0,0049	<31	<23	0,00088
BO3 40 m	<31	<23	0,014	<31	<23	<0,0028
BO3 Fondo	<31	<23	0,0086	<31	<23	0,00113
BO4 Sup	<31	<23	0,00073	<31	<23	0,00078
BO4 20 m	<31	<23	0,0042	<31	<23	0,00064
BO4 40 m	<31	<23	0,0037	<31	<23	0,00062
BO4 Fondo	<31	<23	0,0036	<31	<23	<0,0028
BO5 Sup	<31	<23	0,00082	<31	<23	<0,0028
BO5 20 m	<31	<23	0,00068	<31	<23	0,00072
BO5 40 m	<31	<23	0,00078	<31	<23	<0,0028
BO5 Fondo	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
BO6 Sup	<31	<23	0,00203	<31	<23	<0,0028
BO6 20 m	<31	<23	0,00122	<31	<23	0,00094
BO6 40 m	<31	<23	0,00104	<31	<23	<0,0028
BO6 Fondo	<31	<23	0,00137	<31	<23	0,00086
BO7 Sup	<31	<23	0,00102	<31	<23	0,00152
BO7 20 m	<31	<23	0,00107	<31	<23	0,01060
BO7 40 m	<31	<23	<0,0028	<31	<23	0,00169
BO7 Fondo	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
BO8 Sup	<31	<23	0,00108	<31	<23	0,00139
BO8 20 m	<31	<23	0,001	<31	<23	<0,0028
BO8 40 m	<31	<23	0,00132	<31	<23	0,00560
BO8 Fondo	<31	<23	0,00081	<31	<23	0,00099



Tab. 3-II -- Microinquinanti organici (BTEX; µg/L) determinati nel corso dei survey condotti a marzo e maggio 2022.

Stazione	Marzo					Maggio				
	Benzene	Etilbenzene	Stirene	Toluene	Xilene	Benzene	Etilbenzene	Stirene	Toluene	Xilene
BO1 Sup	<0,010	0,0131	0,066	<0,050	0,039	<0,010	0,021	<0,010	<0,050	0,023
BO1 20 m	<0,010	0,0127	0,067	<0,050	0,034	0,0105	0,0264	<0,010	<0,050	0,024
BO1 40 m	<0,010	0,0162	0,073	<0,050	0,051	<0,010	0,194	<0,010	<0,050	0,18
BO1 Fondo	<0,010	0,0236	0,077	<0,050	0,074	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO2 Sup	<0,010	0,037	0,099	<0,050	0,130	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO2 20 m	<0,010	0,035	0,095	<0,050	0,120	<0,010	0,0158	<0,010	<0,050	<0,020
BO2 40 m	<0,010	0,0272	0,083	<0,050	0,090	<0,010	0,084	<0,010	<0,050	0,075
BO2 Fondo	<0,010	<0,010	0,053	<0,050	0,021	<0,010	0,0274	<0,010	<0,050	0,025
BO3 Sup	<0,010	0,0272	0,093	<0,050	0,091	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO3 20 m	<0,010	0,0207	0,087	<0,050	0,061	<0,010	0,045	<0,010	<0,050	0,039
BO3 40 m	<0,010	0,0132	0,073	<0,050	0,040	<0,010	0,049	<0,010	<0,050	0,042
BO3 Fondo	<0,010	0,056	0,106	<0,050	0,160	<0,010	0,0115	<0,010	<0,050	<0,020
BO4 Sup	<0,010	0,0123	0,071	<0,050	0,032	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO4 20 m	<0,010	0,0246	0,086	<0,050	0,085	0,0115	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO4 40 m	<0,010	0,033	0,09	<0,050	0,110	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO4 Fondo	<0,010	0,0148	0,076	<0,050	0,042	<0,010	<0,010	0,0113	<0,050	<0,020
BO5 Sup	<0,010	0,0178	0,058	<0,050	0,056	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO5 20 m	<0,010	0,0116	0,055	<0,050	0,034	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO5 40 m	<0,010	0,0169	0,066	<0,050	0,046	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO5 Fondo	<0,010	<0,010	0,047	<0,050	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO6 Sup	<0,010	0,0219	0,048	<0,050	0,054	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO6 20 m	<0,010	0,0185	0,054	<0,050	0,060	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO6 40 m	<0,010	0,0146	0,059	<0,050	0,043	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO6 Fondo	<0,010	0,0116	0,043	<0,050	0,038	0,0113	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO7 Sup	<0,010	<0,010	0,042	<0,050	0,026	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO7 20 m	<0,010	0,0153	0,05	<0,050	0,047	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO7 40 m	<0,010	0,0268	0,07	<0,050	0,087	<0,010	0,0136	<0,010	<0,050	<0,020
BO7 Fondo	<0,010	0,0242	0,068	<0,050	0,083	<0,010	0,0135	<0,010	<0,050	<0,020
BO8 Sup	<0,010	<0,010	0,042	<0,050	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO8 20 m	<0,010	0,0247	0,055	<0,050	0,093	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
BO8 40 m	<0,010	0,014	0,045	<0,050	0,048	<0,010	0,04	<0,010	<0,050	0,031
BO8 Fondo	<0,010	0,0246	0,059	<0,050	0,084	<0,010	0,0115	<0,010	<0,050	<0,020

3.1.5. GLICOLE ETILENICO

Il **Glicole Etilenico** è sempre risultato inferiore al limite di rilevabilità strumentale in tutti i campioni ed in entrambi i monitoraggi (Tab. 3-III).

Tab. 3-III - Concentrazioni (mg/L) di Glicole etilenico registrate nel corso dei survey condotti a **marzo e maggio 2022**.

Stazione	Marzo 2022	Maggio 2022
BO1 sup	< 2,2	< 2,2
BO1 20 m	< 2,2	< 2,2
BO1 40 m	< 2,2	< 2,2
BO1 fondo	< 2,2	< 2,2
BO2 sup	< 2,2	< 2,2
BO2 20 m	< 2,2	< 2,2
BO2 40 m	< 2,2	< 2,2
BO2 fondo	< 2,2	< 2,2
BO3 sup	< 2,2	< 2,2
BO3 20 m	< 2,2	< 2,2
BO3 40 m	< 2,2	< 2,2
BO3 fondo	< 2,2	< 2,2
BO4 sup	< 2,2	< 2,2
BO4 20 m	< 2,2	< 2,2
BO4 40 m	< 2,2	< 2,2
BO4 fondo	< 2,2	< 2,2
BO5 sup	< 2,2	< 2,2
BO5 20 m	< 2,2	< 2,2
BO5 40 m	< 2,2	< 2,2
BO5 fondo	< 2,2	< 2,2
BO6 sup	< 2,2	< 2,2
BO6 20 m	< 2,2	< 2,2
BO6 40 m	< 2,2	< 2,2
BO6 fondo	< 2,2	< 2,2
BO7 sup	< 2,2	< 2,2
BO7 20 m	< 2,2	< 2,2
BO7 40 m	< 2,2	< 2,2
BO7 fondo	< 2,2	< 2,2
BO8 sup	< 2,2	< 2,2
BO8 20 m	< 2,2	< 2,2
BO8 40 m	< 2,2	< 2,2
BO8 fondo	< 2,2	< 2,2

3.1.6. METALLI PESANTI

Le concentrazioni dei metalli determinati nella colonna d'acqua nelle campagne oggetto di questa relazione sono riportate in Tab. 3-IV.

In tutta l'area investigata, a marzo gli elementi al di sotto del LR risultano essere **cadmio** (con rare eccezioni in BO2 a 20 m, BO5 in superficie e BO6 al fondo), **ferro** e **nichel**.



Lo **alluminio** ha presentato una ampia variabilità dei valori e isolati picchi di concentrazione hanno caratterizzato sia campioni appartenenti al gruppo di stazioni vicine alla piattaforma sia campioni provenienti dai controlli. In BO1-BO4 il range di valori è pari a 0,78-53 $\mu\text{g/L}$ per una media di $8,01 \pm 13 \mu\text{g/L}$. In BO5-BO8, invece, le concentrazioni sono variate tra 0,38 e 15 $\mu\text{g/L}$ per un valore medio di $5,54 \pm 4,06 \mu\text{g/L}$.

Lo **arsenico** ha presentato una certa omogeneità geografica e valori comparabili sono stati osservati nelle stazioni situata a 100 m dalla piattaforme (1,6-2,2 $\mu\text{g/L}$, media $1,80 \pm 0,14 \mu\text{g/L}$) e nei controlli (1,5-1,8 $\mu\text{g/L}$, media $1,70 \pm 0,09 \mu\text{g/L}$). Non si osserva alcun gradiente di concentrazione in funzione della profondità.

Come lo **arsenico**, anche per il **bario** sono state misurate concentrazioni comparabili nei due gruppi di stazioni. In BO1-BO4, infatti i valori sono variati da un minimo di 6,9 $\mu\text{g/L}$ ad un massimo di 8,6 $\mu\text{g/L}$ per una media di $7,85 \pm 0,43 \mu\text{g/L}$. Similmente, in BO5-BO8, le concentrazioni sono risultate comprese tra 7,0 e 8,7 $\mu\text{g/L}$ per una media di $7,96 \pm 0,44 \mu\text{g/L}$. Non si osserva alcun gradiente di concentrazione in funzione della profondità.

Il **cromo** ha presentato concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità in diversi campioni, specialmente appartenenti alle stazioni più vicine alla piattaforma. Quando quantificabili, i valori sono risultati comunque piuttosto contenuti, ossia compresi tra 0,43 e 0,48 $\mu\text{g/L}$ per BO1-BO4 (media $0,45 \pm 0,03 \mu\text{g/L}$) e tra 0,17 e 0,63 $\mu\text{g/L}$ per BO5-BO8 (media $0,34 \pm 0,12 \mu\text{g/L}$).

Anche le concentrazioni di **mercurio** sono risultate inferiori al limite di rilevabilità in molti campioni, sia appartenenti al gruppo di stazioni BO1-BO4 sia ai controlli (BO5-BO8). Quando quantificabili, i valori sono variati da un minimo di 0,05 $\mu\text{g/L}$ ad un massimo di 0,17 $\mu\text{g/L}$ in BO1-BO4 (media $0,10 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$), mentre in BO5-BO8, le concentrazioni sono risultate comprese tra 0,06 $\mu\text{g/L}$ e 0,11 $\mu\text{g/L}$ per una media pari a $0,08 \pm 0,03 \mu\text{g/L}$.

Concentrazioni di **piombo** inferiori al limite di rilevabilità hanno caratterizzato prevalentemente i campioni appartenenti al gruppo di stazioni situate nei pressi della piattaforma. Quando quantificabili, i valori sono comunque risultati molto contenuti in tutti i campioni. Il gruppo di stazioni BO1-BO4 ha presentato un range pari a 0,25-0,49 $\mu\text{g/L}$ ed una media di $0,36 \pm 0,10 \mu\text{g/L}$. Nei controlli i valori sono variati tra 0,17 $\mu\text{g/L}$ e 0,85 $\mu\text{g/L}$ per una media di $0,28 \pm 0,16 \mu\text{g/L}$.



Per quanto riguarda il **rame**, concentrazioni quantificabili ma molto contenute sono state misurate in tutti i campioni. Una certa omogeneità geografica ha caratterizzato questo metallo dal momento che range di valori e medie comparabili hanno caratterizzato i due gruppi di stazioni. In BO1-BO4 le concentrazioni sono risultate comprese tra 0,16 µg/L e 0,52 µg/L per una media di $0,31 \pm 0,09$ µg/L. Similmente, nei controlli il range è risultato pari a 0,17-0,85 µg/L per una media di $0,28 \pm 0,16$ µg/L.

Nel complesso il **vanadio** ha presentato concentrazioni leggermente più elevate nei pressi della piattaforma. In BO1-BO4 i valori sono variati tra 1,5 e 2,2 µg/L (media $1,89 \pm 0,18$ µg/L) mentre nei controlli le concentrazioni sono risultate comprese tra 1,5 e 2,0 µg/L per una media di $1,66 \pm 0,12$ µg/L.

Concentrazioni di **zinco** inferiori al limite di rilevabilità sono state misurate in molti campioni, sia appartenenti alle stazioni vicine alla piattaforma sia ai controlli. Quando quantificabili, i valori hanno presentato un'ampia variabilità e picchi isolati hanno caratterizzato alcuni campioni come il massimo assoluto di 43 µg/L in BO7, quota superficiale e la seconda concentrazione più elevata (16 µg/L) in BO2 a 20 m di profondità. Escludendo questi due valori, il gruppo di stazioni BO1-BO4 hanno presentato un range pari a 0,27-5,60 µg/L (media $2,35 \pm 2,43$ µg/L) mentre in BO5-BO8 le concentrazioni sono variate tra 0,33 a 7,40 µg/L per una media di $3,32 \pm 2,48$ µg/L.

Lo **zinc** è risultato quantificabile prevalentemente nelle stazioni di controllo. Se si esclude il picco isolato misurato in BO3 nella quota superficiale (30 µg/L), il range del gruppo di stazioni BO1-BO4 è pari a 0,47-7,3 µg/L per una media di $2,73 \pm 2,66$ µg/L. Nei controlli i valori sono variati tra 0,12 e 7,30 µg/L per un valore medio pari a $2,62 \pm 2,16$ µg/L.

Infine, il **silicio** ha presentato concentrazioni contenute in tutte le stazioni con valori compresi negli intervalli 0,11-0,15 mg/L e 0,04-0,15 mg/L in BO1-BO4 e in BO5-BO8, rispettivamente.

In tutta l'area investigata, a maggio gli elementi al di sotto del LR risultano essere **cadmio**, **piombo** ed **indio** (con le sole di eccezioni di BO4 a 40 m e di BO6 al fondo, dove sono state misurate comunque concentrazioni molto contenute).

Lo **alluminio** ha presentato un'ampia variabilità dei valori e isolati picchi di concentrazione hanno caratterizzato sia campioni appartenenti al gruppo di stazioni vicine alla piattaforma sia campioni provenienti dai controlli. In BO1-BO4 il range di valori quantificabili è pari a



7,5-65 $\mu\text{g/L}$ per una media di $25,02 \pm 18,43 \mu\text{g/L}$. In BO5-BO8, invece, le concentrazioni sono variate tra 2,86 e 98 $\mu\text{g/L}$ per un valore medio di $21,55 \pm 34,17 \mu\text{g/L}$.

Lo **arsenico** ha presentato una certa omogeneità geografica e valori comparabili sono stati osservati nelle stazioni situata a 100 m dalla piattaforme (1,4-1,9 $\mu\text{g/L}$, media $1,64 \pm 0,14 \mu\text{g/L}$) e nei controlli (1,2-1,9 $\mu\text{g/L}$, media $1,53 \pm 0,19 \mu\text{g/L}$). Non si osserva alcun gradiente di concentrazione in funzione della profondità.

Come lo **arsenico**, anche per il **bario** sono state misurate concentrazioni comparabili nei due gruppi di stazioni. In BO1-BO4, infatti i valori sono variati da un minimo di 8 $\mu\text{g/L}$ ad un massimo di 11 $\mu\text{g/L}$ per una media di $9,16 \pm 0,80 \mu\text{g/L}$. Similmente, in BO5-BO8, le concentrazioni sono risultate comprese tra 7,7 e 11,5 $\mu\text{g/L}$ per una media di $8,89 \pm 0,99 \mu\text{g/L}$. Anche per questo metallo non si osserva alcun gradiente di concentrazione in funzione della profondità.

Il **cromo** ha presentato concentrazioni piuttosto modeste e comparabili in tutti i campioni. L'intervallo di valori è risultato pari a 0,14-0,30 $\mu\text{g/L}$ (media $0,24 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$) in BO1-BO4 e pari a 0,10-0,35 $\mu\text{g/L}$ (media $0,22 \pm 0,08 \mu\text{g/L}$) nei controlli.

Diversamente da quanto osservato in marzo, nella campagna di maggio i valori di **ferro** sono risultati quantificabili in tutti i campioni. L'evidente comparabilità dei valori misurati in prossimità della struttura e nei controlli, però, permette di escludere che tale aumento delle concentrazioni sia ascrivibile alle attività della piattaforma. In BO1-BO4, infatti, l'intervallo di valori è pari a 53,5-68 $\mu\text{g/L}$ (media $58,09 \pm 3,72 \mu\text{g/L}$), mentre in BO5-BO8 le concentrazioni misurate sono variate da 50,2 a 66 $\mu\text{g/L}$, per una media di media $57,39 \pm 4,53 \mu\text{g/L}$.

Il **mercurio** è risultato inferiore al limite di rilevabilità in diversi campioni, specialmente in prossimità della piattaforma. In BO1-BO4, infatti, solamente 7 campioni su 16 totali hanno presentato concentrazioni quantificabili (intervallo 0,332-1,13 $\mu\text{g/L}$, media $0,53 \pm 0,33 \mu\text{g/L}$) mentre nei controlli valori quantificabili di questo metallo sono stati misurati in 13 campioni su 16 (intervallo 0,066-0,75 $\mu\text{g/L}$, media $0,25 \pm 0,24 \mu\text{g/L}$).

Il **nicel** ha presentato concentrazioni comprese tra 1,66 e 4,46 $\mu\text{g/L}$ (media $2,27 \pm 0,78 \mu\text{g/L}$) in BO1-BO4, e tra 0,85 e 2,43 $\mu\text{g/L}$ (media $1,64 \pm 0,44 \mu\text{g/L}$) nei controlli.

Sebbene quantificabile in quasi tutti i campioni, il **rame** ha presentato concentrazioni abbastanza modeste nell'intera area di studio e leggermente più elevate nei controlli. Nei



pressi della piattaforma, infatti, i valori di questo metallo sono variati tra 0,151 e 1,6 $\mu\text{g/L}$, (media $0,61 \pm 0,38 \mu\text{g/L}$), mentre in BO5-BO8 l'intervallo di concentrazione è risultato pari a $<0,10$ - $2,81 \mu\text{g/L}$, per una media di $1,06 \pm 0,73 \mu\text{g/L}$.

Nei pressi della piattaforma, il **vanadio** è variato da un minimo di 1,70 $\mu\text{g/L}$ (BO4, 40 m) ad un massimo di 4,09 $\mu\text{g/L}$ (BO2, 20 m) per una media di $3,00 \pm 0,68 \mu\text{g/L}$. Similmente, nei controlli l'intervallo di valori è risultato pari a 1,46-4,20 $\mu\text{g/L}$, per una media di $2,34 \pm 0,90 \mu\text{g/L}$.

Per quanto riguarda lo **zinco**, concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità sono state misurate in quasi tutta l'area d'indagine. In BO1-BO4 valori quantificabili sono stati osservati in soli 3 campioni su una totalità di 16 (intervallo 4,37-13,8 $\mu\text{g/L}$) mentre nei controlli solamente in BO8 a 40 m di profondità (1,22 $\mu\text{g/L}$).

Infine, il **silicio** ha presentato concentrazioni contenute in tutte le stazioni con valori compresi negli intervalli 0,07-0,26 mg/L e 0,04-0,26 mg/L in BO1-BO4 e in BO5-BO8, rispettivamente.

Tab. 3- IV- Concentrazioni ($\mu\text{g/L}$; Si in mg/L) di Metalli Pesanti registrate nel corso dei survey condotti a **marzo e maggio 2022.**

Stazione	Marzo 2022													
	Al	As	Ba	Cd	Cr	Fe	Hg	Ni	Pb	Cu	V	Zn	In	Si
BO1 Sup	1,2	1,8	8,3	<0,10	<0,10	<5,0	0,08	<0,10	<0,10	0,27	2,00	<0,10	<0,10	0,12
BO1 20 m	21,00	1,8	8,00	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,29	2,1	<0,10	<0,10	0,13
BO1 40 m	0,78	1,8	7,7	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,3	1,9	<0,10	1,4	0,14
BO1 Fondo	4,4	1,8	7,3	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,34	1,8	<0,10	<0,10	0,12
BO2 Sup	53,00	1,7	7,4	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	0,32	0,27	1,9	0,4	<0,10	0,15
BO2 20 m	5,2	1,8	8,3	0,11	0,48	<5,0	0,05	<0,10	0,39	0,16	1,5	16	2,00	0,13
BO2 40 m	3,00	1,6	7,8	<0,10	0,43	<5,0	<0,05	<0,10	0,49	0,17	1,7	5,3	7,3	0,13
BO2 Fondo	1,1	1,7	7,6	<0,10	0,45	<5,0	<0,05	<0,10	0,25	0,22	1,7	<0,10	0,47	0,15
BO3 Sup	1,2	1,9	7,9	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,33	2,1	0,6	30	0,12
BO3 20 m	2,2	1,8	7,9	<0,10	<0,10	<5,0	0,17	<0,10	<0,10	0,38	1,9	0,61	<0,10	0,13
BO3 40 m	3,1	1,8	7,9	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,33	2,00	<0,10	2,5	0,15
BO3 Fondo	11,00	1,8	8,1	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,33	1,9	<0,10	<0,10	0,14
BO4 Sup	3,6	1,6	6,9	<0,10	<0,10	<5,0	0,07	<0,10	<0,10	0,3	1,7	0,27	<0,10	0,13
BO4 20 m	5,2	1,8	7,6	<0,10	<0,10	<5,0	0,11	<0,10	<0,10	0,33	1,8	5,6	<0,10	0,13
BO4 40 m	5,00	2,2	8,6	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,52	2,2	3,7	<0,10	0,13
BO4 Fondo	7,1	1,9	8,3	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,46	2,00	<0,10	<0,10	0,11
BO5 Sup	0,38	1,6	8,7	0,11	0,42	<5,0	<0,05	<0,10	0,5	0,28	1,5	7,4	0,69	0,13
BO5 20 m	6,9	1,8	7,00	<0,10	0,19	<5,0	<0,05	<0,10	0,21	0,17	1,6	<0,10	<0,10	0,044
BO5 40 m	15,00	1,7	8,00	<0,10	0,17	<5,0	0,06	<0,10	0,24	0,27	1,7	<0,10	3,5	0,054
BO5 Fondo	5,00	1,7	7,8	<0,10	0,26	<5,0	<0,05	<0,10	0,27	0,85	2,00	<0,10	3,4	0,069
BO6 Sup	9,6	1,5	7,7	<0,10	0,42	<5,0	<0,05	<0,10	0,27	0,35	1,5	<0,10	0,35	0,074
BO6 20 m	1,00	1,7	7,5	<0,10	0,2	<5,0	<0,05	<0,10	0,26	0,28	1,7	<0,10	2,4	0,05
BO6 40 m	7,6	1,7	8,5	<0,10	0,47	<5,0	<0,05	<0,10	0,3	0,24	1,6	<0,10	0,37	0,073
BO6 Fondo	7,2	1,7	8,00	0,14	0,2	<5,0	<0,05	<0,10	0,4	0,35	1,7	0,33	2,00	0,068
BO7 Sup	8,7	1,8	8,5	<0,10	0,63	<5,0	0,06	<0,10	0,48	0,31	1,7	43	5,2	0,11
BO7 20 m	2,00	1,7	7,7	<0,10	0,32	<5,0	<0,05	<0,10	0,23	0,18	1,7	<0,10	0,43	0,15
BO7 40 m	1,3	1,6	8,1	<0,10	0,3	<5,0	<0,05	<0,10	0,25	0,18	1,6	1,3	1,3	0,14
BO7 Fondo	2,8	1,8	8,4	<0,10	0,37	<5,0	<0,05	<0,10	0,27	0,26	1,7	4,8	4,4	0,15
BO8 Sup	5,5	1,8	8,1	<0,10	0,38	<5,0	0,11	<0,10	0,23	0,22	1,7	1,4	7,3	0,13
BO8 20 m	0,48	1,8	7,7	<0,10	0,41	<5,0	<0,05	<0,10	0,28	0,2	1,6	3,5	3,00	0,13
BO8 40 m	6,5	1,7	8,00	<0,10	0,32	<5,0	<0,05	<0,10	0,26	0,24	1,6	<0,10	0,12	0,15
BO8 Fondo	8,7	1,6	7,6	<0,10	0,36	<5,0	<0,05	<0,10	0,28	0,17	1,6	4,5	4,9	0,14

Tab. 3- IVó Continuo.

Maggio 2022														
Stazione	Al	As	Ba	Cd	Cr	Fe	Hg	Ni	Pb	Cu	V	Zn	In	Si
BO1 Sup	<0,10	1,85	9	<0,10	0,267	57	<0,050	2,07	<0,10	0,674	4,01	<0,10	<0,10	0,086
BO1 20 m	28,3	1,79	9,4	<0,10	0,266	56	<0,050	1,85	<0,10	0,266	3,48	<0,10	<0,10	0,088
BO1 40 m	<0,10	1,61	8,5	<0,10	0,267	54	<0,050	1,67	<0,10	0,376	2,73	<0,10	<0,10	0,13
BO1 Fondo	<0,10	1,79	8	<0,10	0,179	56	<0,050	1,69	<0,10	0,337	3,23	<0,10	<0,10	0,23
BO2 Sup	<0,10	1,76	8,8	<0,10	0,24	57	<0,050	1,88	<0,10	0,426	4,07	<0,10	<0,10	0,071
BO2 20 m	11,3	1,66	10,5	<0,10	0,207	63	0,57	2,09	<0,10	0,426	4,09	<0,10	<0,10	0,077
BO2 40 m	12,1	1,59	9,6	<0,10	0,244	61	0,332	1,95	<0,10	0,328	2,57	<0,10	<0,10	0,18
BO2 Fondo	20	1,65	9,6	<0,10	0,217	68	0,121	2,28	<0,10	1,6	2,83	4,37	<0,10	0,25
BO3 Sup	<0,10	1,43	8,7	<0,10	0,252	59	1,13	1,92	<0,10	0,151	2,71	<0,10	<0,10	0,12
BO3 20 m	65	1,72	11	<0,10	0,297	60	0,352	2,94	<0,10	0,86	2,88	13,8	<0,10	0,094
BO3 40 m	7,5	1,54	9,2	<0,10	0,258	53,5	<0,050	1,87	<0,10	0,563	2,89	<0,10	<0,10	0,09
BO3 Fondo	<0,10	1,69	8,6	<0,10	0,155	59	<0,050	1,66	<0,10	0,615	3,5	<0,10	<0,10	0,26
BO4 Sup	<0,10	1,54	8,4	<0,10	0,269	54	<0,050	2,35	<0,10	0,94	2,53	<0,10	<0,10	0,16
BO4 20 m	18,2	1,73	9,8	<0,10	0,244	57	<0,050	3,69	<0,10	0,84	2,57	9,2	<0,10	0,096
BO4 40 m	19,3	1,46	9	<0,10	0,292	56	0,411	4,46	<0,10	1,1	1,7	<0,10	0,71	0,14
BO4 Fondo	43,5	1,41	8,5	<0,10	0,139	59	0,73	1,97	<0,10	0,291	2,27	<0,10	<0,10	0,26
BO5 Sup	<0,10	1,35	8,5	<0,10	0,112	59	<0,050	1	<0,10	1	1,57	<0,10	<0,10	0,075
BO5 20 m	<0,10	1,47	9,5	<0,10	0,248	58	<0,050	1,53	<0,10	1,1	1,73	<0,10	<0,10	0,081
BO5 40 m	5,45	1,37	8,2	<0,10	0,212	56	0,099	1,42	<0,10	1,06	1,67	<0,10	<0,10	0,06
BO5 Fondo	<0,10	1,48	7,7	<0,10	0,271	50,2	0,154	1,59	<0,10	0,538	1,78	<0,10	<0,10	0,24
BO6 Sup	<0,10	1,48	8,2	<0,10	0,111	59	0,085	1,65	<0,10	0,545	1,84	<0,10	<0,10	0,068
BO6 20 m	<0,10	1,45	9,1	<0,10	0,267	53	0,489	1,58	<0,10	0,543	1,87	<0,10	<0,10	0,049
BO6 40 m	17,7	1,38	9,2	<0,10	0,189	54,5	0,1	2,43	<0,10	1,91	2,3	<0,10	<0,10	0,13
BO6 Fondo	4,27	1,49	7,8	<0,10	0,265	56	0,43	1,65	<0,10	0,493	2,18	<0,10	<0,10	0,18
BO7 Sup	7,6	1,92	9	<0,10	0,352	66	0,076	1,98	<0,10	0,81	4,2	<0,10	0,411	0,077
BO7 20 m	<0,10	1,6	9,3	<0,10	0,114	55,2	0,119	0,85	<0,10	1,34	1,54	<0,10	<0,10	0,088
BO7 40 m	<0,10	1,22	9,6	<0,10	0,146	56	0,129	1,31	<0,10	1,73	1,46	<0,10	<0,10	0,041
BO7 Fondo	15	1,42	7,8	<0,10	0,102	51,4	0,138	1,23	<0,10	1,61	1,73	<0,10	<0,10	0,2
BO8 Sup	<0,10	1,6	8,6	<0,10	0,182	65	0,066	1,81	<0,10	0,194	3,16	<0,10	<0,10	0,1
BO8 20 m	2,86	1,55	10	<0,10	0,254	57	<0,050	1,91	<0,10	0,158	3,16	<0,10	<0,10	0,081
BO8 40 m	98	1,74	11,5	<0,10	0,353	58	0,66	2,4	<0,10	2,81	3,74	1,22	<0,10	0,11
BO8 Fondo	<0,10	1,88	8,3	<0,10	0,275	64	0,75	1,87	<0,10	<0,10	3,53	<0,10	<0,10	0,26

3.1.7. MISURE CORRENTOMETRICHE

Il grafico della pressione (fig. 3.19) denota il buon equilibrio dell'ormeggio durante l'intero periodo di osservazione, infatti non si notano abbattimenti significativi del correntometro tali da poter creare problemi alle misure. Le variazioni di pressione che si notano sono dovute al recupero e successiva messa in mare dell'ormeggio.

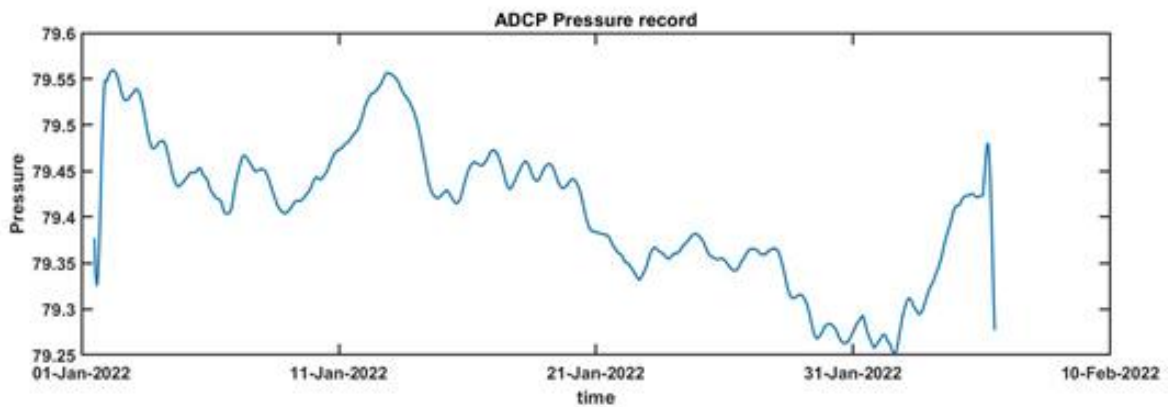


Figura 3.19 - Pressione misurata nel periodo gennaio - febbraio 2022 dal correntometro posizionato presso Bonaccia NW.

I risultati delle misure correntometriche ottenuti nella finestra temporale gennaio-febbraio 2022 sono graficati nelle figure 3.20, 3.21, 3.22 e 3.23. Nel periodo preso in esame la corrente è stata caratterizzata da una direzione prevalentemente settentrionale con sporadiche rotazioni verso Sud, durante la prima parte del mese di Gennaio mentre a partire dal 27 Gennaio è stata osservata una direzione marcata da Sud. La velocità è risultata abbastanza costante, con valori inferiori a 0,1 m/s ed alcuni picchi fino a 0,27 m/s.

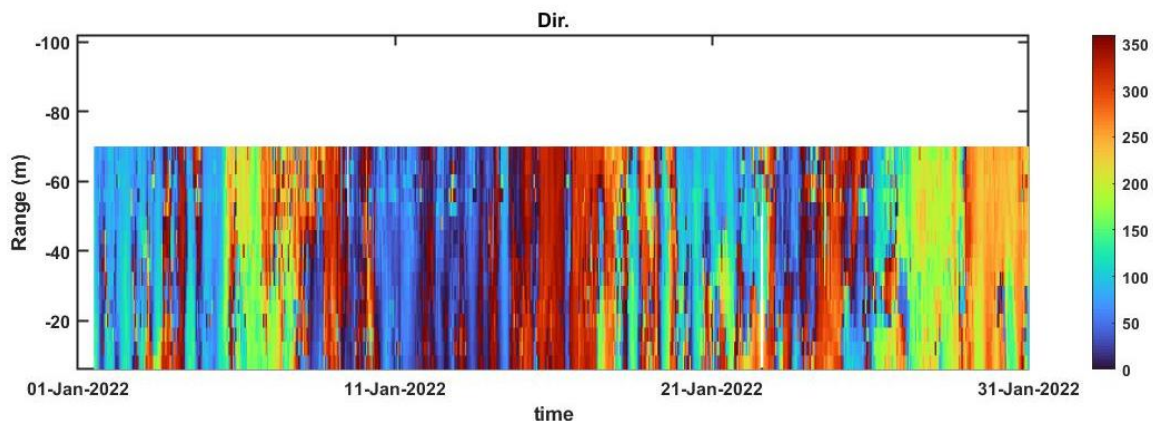


Figura 3.20 - Contour plot della direzione della corrente lungo la colonna d'acqua ottenuto con il correntometro ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.

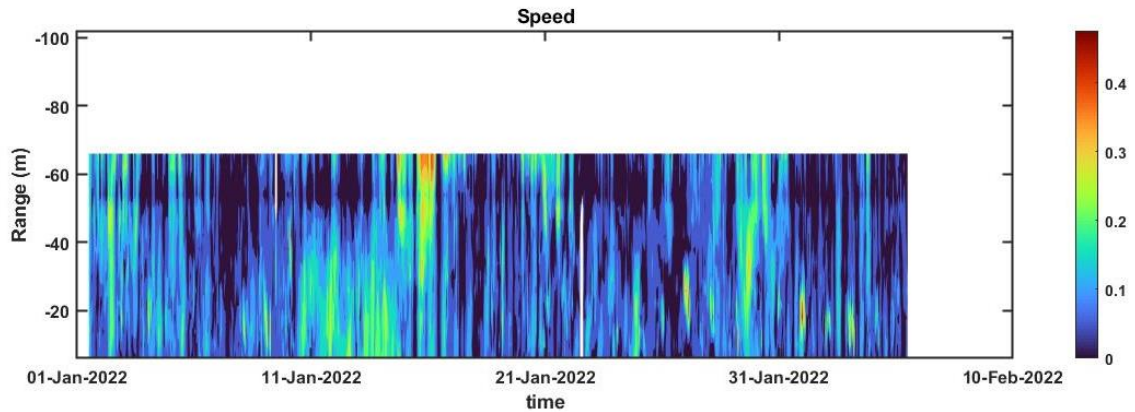


Figura 3.21 - Contour plot della velocità della corrente lungo la colonna d'acqua ottenuto con il correntometro ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.

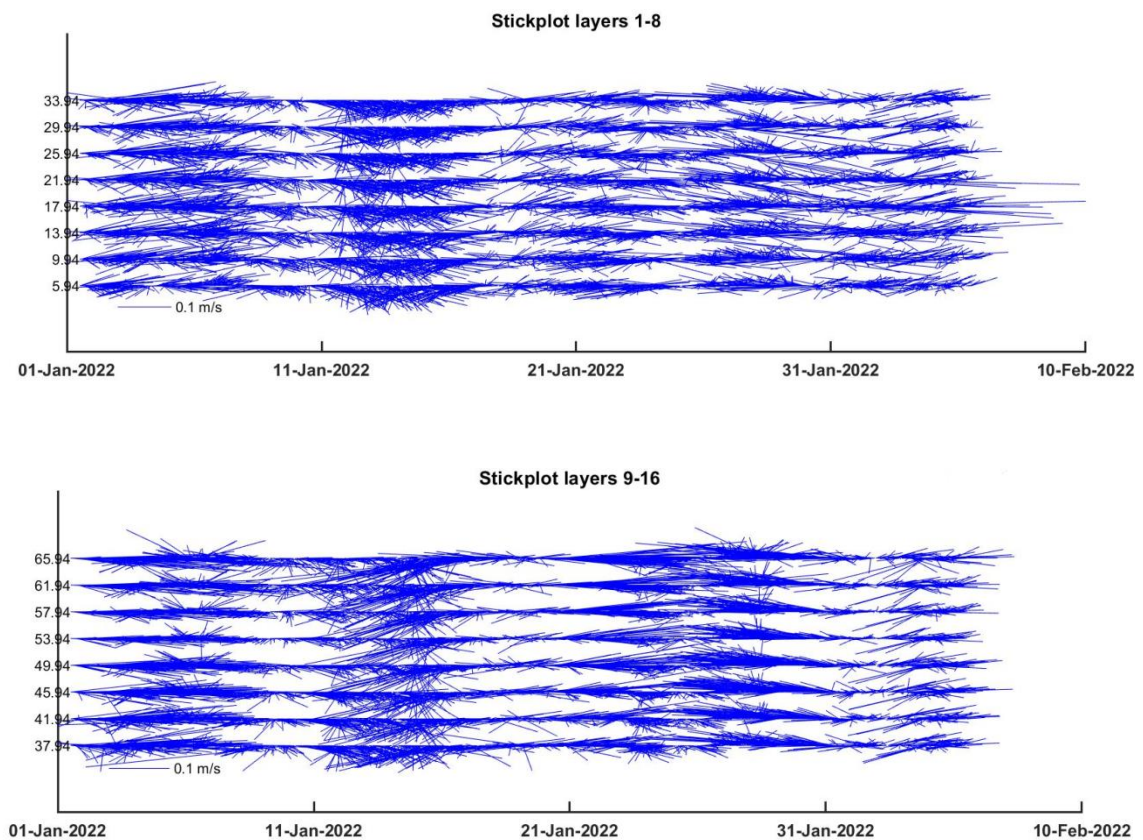


Figura 3.22 - Stickplot delle correnti (medie giornaliere) lungo la colonna d'acqua (dal fondo verso la superficie) ottenuti con il correntometro ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.

L'andamento della temperatura rilevata durante il periodo in esame ha subito una diminuzione da Gennaio in poi, partendo da circa 15°C per poi stabilizzarsi per tutto il periodo intorno a 13.5°C.

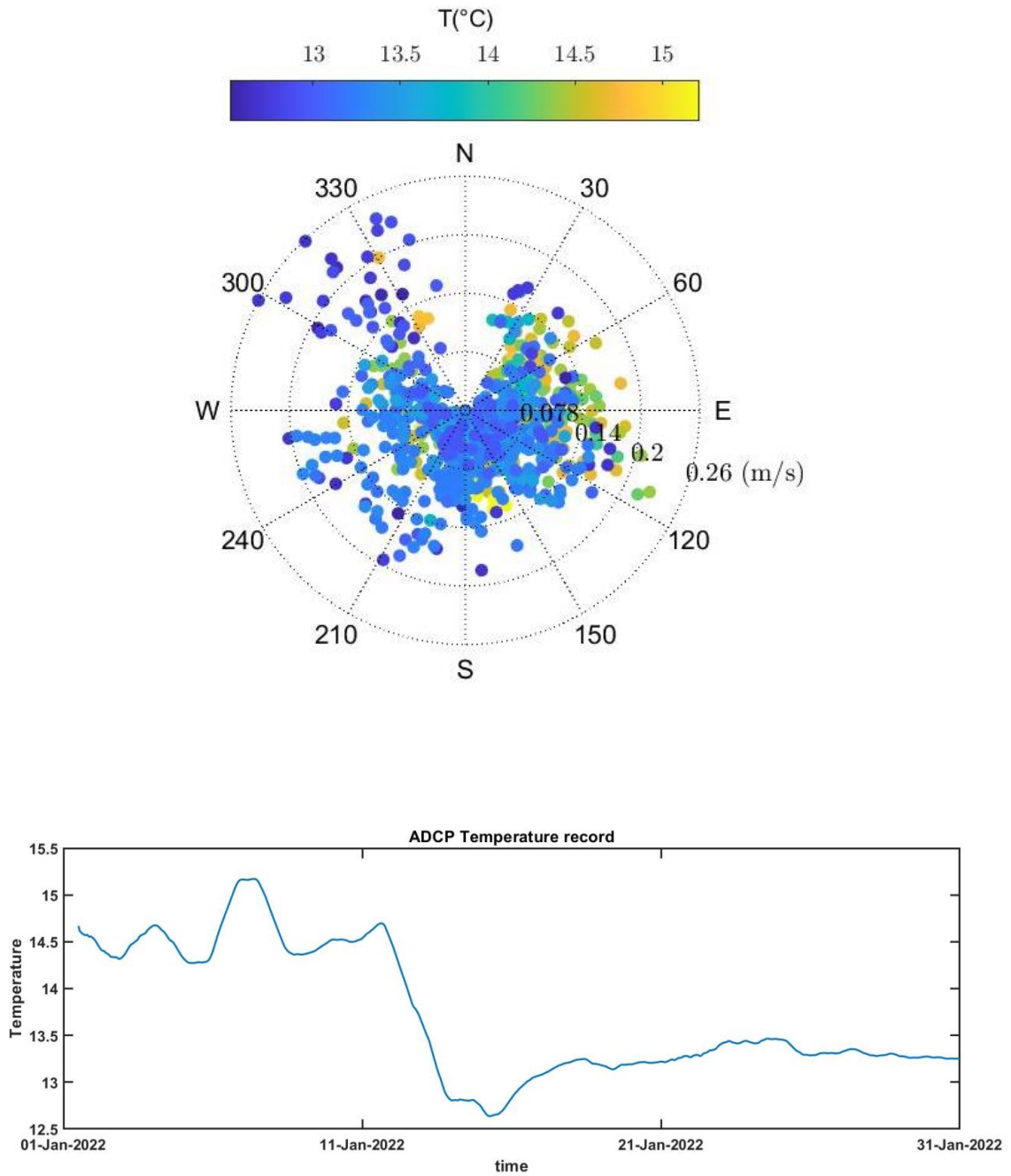


Figura 3.23- Andamento della temperatura registrata in prossimità del fondale dall'ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.



4. CONCLUSIONI

Caratteristiche fisiche e chimiche della colonna d'acqua Le caratteristiche fisico-chimiche della colonna d'acqua osservate nel 1° semestre del 2022 sono in accordo con la climatologia del bacino (Artegiani *et al.*, 1997a, 1997b; Zavatarelli *et al.*, 1998). Dal confronto con le distribuzioni degli anni precedenti (non mostrato in questo rapporto) è possibile rilevare un aumento generalizzato della salinità nell'area di indagine.

Anche le concentrazioni di nutrienti sono rientrate nei range dei valori noti per il bacino (Zavatarelli *et al.*, 1998; Marini *et al.*, 2008). Tutti i nutrienti hanno presentato mediamente concentrazioni contenute e non hanno mostrato distribuzioni spaziali correlate alla distanza dalla piattaforma. Le concentrazioni medie di nitrati sono risultate comparabili a quelle osservate nel 1° semestre del 2019 e del 2021, ma più elevate rispetto al 2020. Le concentrazioni di nitriti sono risultate paragonabili a quanto osservato nel 1° semestre del 2020 e del 2021, e più contenute rispetto al 2019. Per l'ammonio le concentrazioni sono risultate più elevate rispetto al 1° semestre 2021 ma più contenute rispetto a quanto osservato nel 2019 e 2020. I fosfati sono risultati paragonabili al 1° semestre dei due anni precedenti e moderatamente più elevate rispetto al 2019. La concentrazione media di silicati è risultata comparabile a quella osservata nel 1° semestre del 2019 e moderatamente più elevata rispetto al 1° semestre 2020 e 2021.

Sia la concentrazione media di clorofilla *a* che quelle di clorofilla *b* (caratteristica delle alghe verdi -Prasinophyceae- e delle Euglenophyta) e di clorofilla *c* (caratteristica delle diatomee) sono risultate comparabili a quelle osservate nei primi sei mesi del 2019, del 2020 e del 2021 oltre a ricadere nei range di valori noti per il bacino (Zavatarelli *et al.*, 1998). I valori non hanno mostrato distribuzioni spaziali correlate alla piattaforma. Il carico solido sospeso è risultato nei limiti dei valori riscontrati in precedenti campionamenti sebbene nella campagna di marzo si siano osservati alcuni valori più elevati a 20 m e al fondo della stazione BO7.

Per quanto riguarda i contaminanti, le concentrazioni di idrocarburi totali (IT), idrocarburi alifatici (IA), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), BTEX e glicole etilenico non indicano particolari criticità nell'intera area d'indagine dal momento che valori inferiori ai limiti di rilevabilità strumentale o comunque molto contenuti sono stati misurati in tutti i campioni ed in entrambe le campagne.

Sebbene alcuni metalli abbiano presentato valori più elevati rispetto alle campagne precedenti, la generale comparabilità delle concentrazioni misurate vicino alla piattaforma



e nei controlli suggerisce che tale incremento non è inequivocabilmente dovuto all'attività della piattaforma. Si rimanda alla nota tecnica (All.2) per dettagli inerenti gli aspetti metodologici.

Correntometria ó Nel 1° semestre 2022 il regime correntometrico è apparso variabile oscillando tra le direzioni settentrionali e meridionali. Le velocità sono risultate piuttosto modeste in linea con quanto osservato in precedenza.



5. BIBLIOGRAFIA

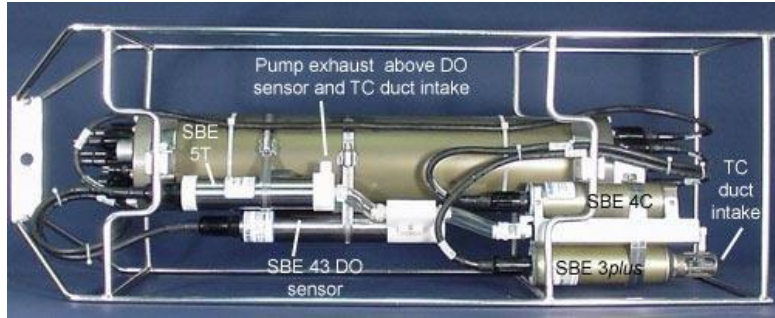
- Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F., Russo A. 1997a. The Adriatic Sea general circulation. Part I. Air-sea interactions and water mass structure, *J. Phys. Oceanogr.*, 27: 1492-1514.
- Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F., Russo A. 1997b. The Adriatic Sea general circulation. Part II: Baroclinic Circulation Structure, *J. Phys. Oceanogr.*, 27: 1515-1532.
- Carpenter J.H. 1965. The Chesapeake bay institute technique for the winkler dissolved oxygen method. *Lim. Ocean.*, 10(1): 141-143.
- Hansen H.P., Koroleff F. 1999. Determination of nutrients. Methods of seawater analysis. *K Grasshof*: 1596-228.
- Khoo K.H., Culbertson C.H., Bates R.G. 1977. Thermodynamics of the dissociation of ammonium ion in seawater from 5 to 40°C. *J. Solution Chem.*, 6(4): 281-290.
- Marini M., Jones B.H., Campanelli A., Grilli F., Lee C.M. 2008. Seasonal variability and Po River plume influence on biochemical properties along western Adriatic coast. *J. Geophys. Res.*, 113., C05S90. doi:10.1029/2007JC004370
- Saggiomo V., Catalano G., Ribera d'Alcalà M. 2010. Ossigeno disciolto. Pagg. 21-32, in: Socal G., Buttino I., Cabrini M., Mangoni O., Penna A., Totti C. (Eds.), *Metodologie di studio del Plancton marino*. Manuali e Linee Guida 56/2010, ISPRA, SIBM Roma.
- Spagnolo A., Fabi G., Borghini M., Ferrà Vega C., Manarini T., Siena G., Saggiomo M., Urbini L. 2021c. Servizi di monitoraggio ambientale Campo Bonaccia NW. Monitoraggio dell'area interessata dall'installazione della piattaforma Clara NW. Fase di produzione - Rapporto semestrale 5° anno (2020). Rapporto n. 14. Rapporto per Eni S.p.A. ó UPSTREAM, DICS. 85 + XV pp.
- Strickland J.D.H., Parsons T.R. 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, 167. 310 pp.
- UNESCO. 1983. *Algorithms for computation of fundamental properties of seawater*. Tech. Pap. Mar. Sci., 44. 53 pp.
- UNESCO. 1988. *The acquisition, calibration, and analysis of CTD data*. Tech. Pap. Mar. Sci., 54. 59 pp.
- Wang, X.H., Pinardi N. 2002. Modeling the dynamics of sediment transport and resuspension in the northern Adriatic Sea. *J. Geophys. Res.*, 107(C12): 1-23.
- Wang, X.H., Pinardi N., Malacic V. 2006. Sediment transport and resuspension due to combined motion of wave and current in the northern Adriatic Sea during a Bora event in January 2001: A numerical modelling study. *Cont. Shelf Res.*, 27(5): 613 ó 633.
- Whitfield M. 1974. The hydrolysis of ammonium ions in seawater - a theoretical study. *J. Mar. Biol. Ass. United Kingdom*, 54: 565-580.
- Zavatarelli M., Raicich F., Bregant D., Russo A., Artigiani A., 1998. Climatological biogeochemical characteristics of the Adriatic Sea. *J. Mar. Syst.*, 18: 227-26.



ALLEGATI STRUMENTAZIONE UTILIZZATA NELLE INDAGINI

A1 INDAGINI FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA

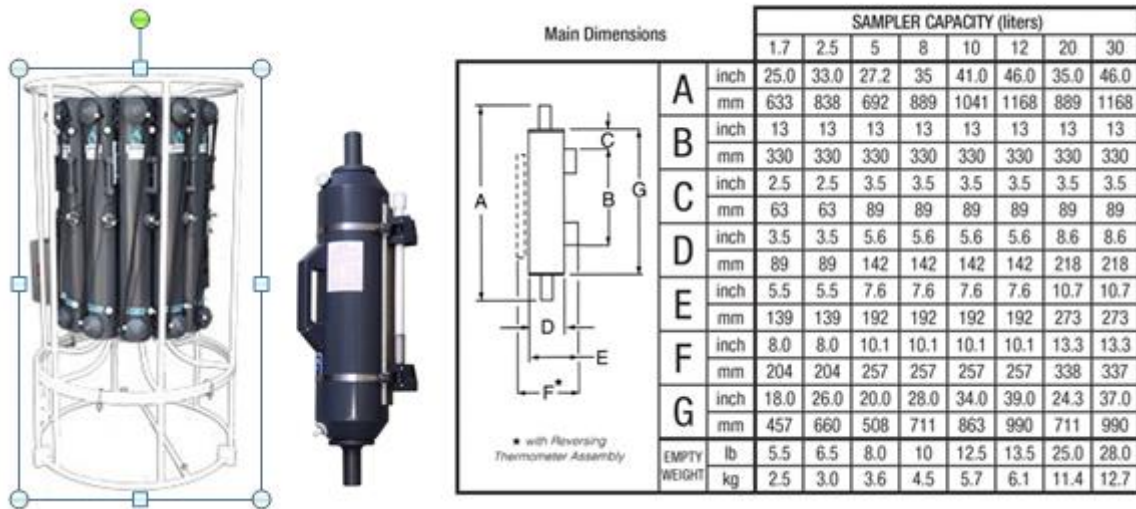
A1-I SONDA MULTIPARAMETRICA CTD e òROSETTEö



CTD: Sonda multiparametrica CTD SBE 9plus dotata dei seguenti sensori:

Sensore	Costruttore	Modello	Accuratezza	Intervallo di misura	Data ultima calibrazione
Temperatura	Sea Bird Electronics	SBE 3 plus	$\pm 0,001 \text{ }^\circ\text{C}$	$-5 : +35^\circ\text{C}$	21/05/2019
Conducibilit�	Sea Bird Electronics	SBE 4C	$\pm 0,0003 \text{ S m}^{-1}$	$0 : 7 \text{ S m}^{-1}$	21/05/2019
Pressione	Paroscientific Digiquartz®	Series 8000	$\pm 0,01 \text{ \% Fondo Scala}$	0: 6800 m	15/04/2009
Ossigeno	Sea Bird Electronics	SBE 43	$\pm 2\% \text{ saturazione}$	120% saturazione in superficie	Calibrazione con Winkler ad ogni campagna
Fluorimetro	WET Labs	ECO FLNTU(RT)D	$\pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$	$0 : 50 \text{ g L}^{-1}$	Calibrazione con campioni di Chl ad ogni campagna
Turbidimetro	WET Labs	ECO FLNTU(RT)D	$\pm 0,01 \text{ NTU}$	$0 : 25 \text{ NTU}$	Calibrazione con campioni di TSM ad ogni campagna

Campionatore: SBE32 Carousel Water Sampler (òrosetteö) con bottiglie OTE (Ocean Test Equipment), mod. 110B.





A1-II ADCP (ACOUSTIC DOPPLER CURRENT PROFILER)



Strumento	Costruttore	Modello	Risoluzione	Accuratezza	Intervallo di misura	Calibrazione
ADCP	Teledyne RD Instruments	Sentinel V	0,1 cm/s	± 0,3 cm/s	± 5 m/s (default) ±20 m/s (maximum)	Ad ogni deployment

Sensore	Costruttore	Modello	Risoluzione	Accuratezza	Intervallo di misura	Calibrazione
Temperatura	Teledyne RD Instruments	Sentinel V	0,1°C	± 0,4 cm/s	da -5°C a + 45°C	ad ogni deployment



**CNR
IRBIM**
ISTITUTO PER LE
RISORSE BIOLOGICHE
E LE BIOTECNOLOGIE
MARINE



OGS
Istituto Nazionale
di Oceanografia
e di Geofisica
Sperimentale



AGROLAB GROUP
Your labs. Your service.



A1-III OSSIGENO DISCIOLTO

Titolatore automatico Mettler Toledo T50 per la misura dell'ossigeno disciolto tramite il metodo di Winkler



Potenzialità analitiche

Tipi di titolazione	Acido-base acquose e non-acquose, precipitazione, redox, complessometria Titolazione diretta, retrotitolazione, determinazione del bianco, titolazione a due fasi
Modi di titolazione	Ai punti equivalenti, ai punti finali, pH-stat, Karl Fischer
Tipi di indicazione	Elettrochimica (potenziometria, voltammetria, amperometria) fotometrica, torbidimetrica, conduttimetrica.
Dosaggio reagente	Aggiunta dinamica, incrementale, continua
Acquisizione dati	Equilibrio e tempo fisso
Valutazione	Curve simmetriche, asimmetriche, segmentate, minimo, massimo, pK
Calcolo	Formule liberamente definibili, con funzioni logaritmiche, esponenziali, funzioni matematiche
Misure	pH e temperatura Conducibilità con compensazione temperatura Potenziale redox Iono-selettive dirette e con aggiunte standard Funzionalità "test sensore" integrata

Panoramica delle principali funzioni

One Click™ Titration	Tasti di scelta rapida per ciascun utente	12
	Numero utenti	30
Funzione Plug & Play	Riconoscimento automatico buretta	si
	Elettrodi	si
	Motore buretta	si
	Chiavetta USB	si, per metodi/risultati
	Scambiatore di campioni Rondo	si
	Stralivo di titolazione autom. Rondolino	si
Motori per burette	Per titolazione	1 interno
	Per dosaggio	3 esterni
	Risoluzione motore buretta	1/20.000 volume buretta
	Volimi burette intercambiabili	1, 5, 10 e 20 mL
Metodi e serie	Titolazione auto-apprendimento	si
	Numero di campioni per serie	120
	Metodi METTLER TOLEDO predefiniti	> 30
	Numero max.metodi	120
Ingressi sensore	Potenziometrico	2
	Polarizzato	1
	Riferimento	1
	Temperatura PT1000	1
	Conducibilità	1 opzionale
Interfacce	Ethernet	1
	COM	3
	USB host	1
	USB client	1
	Bus CAN	si
	Pompa/agitatore/Solvent Manager™	3
	TTL I/O	1
Terminale	Controllo	Touch Screen
	Schermo	Display TFT a colori 5.7" ¼ VGA
	Risoluzione	320 x 240 pixel
	Inclinazione	Regolabile in tre posizioni

A1-V HPLC

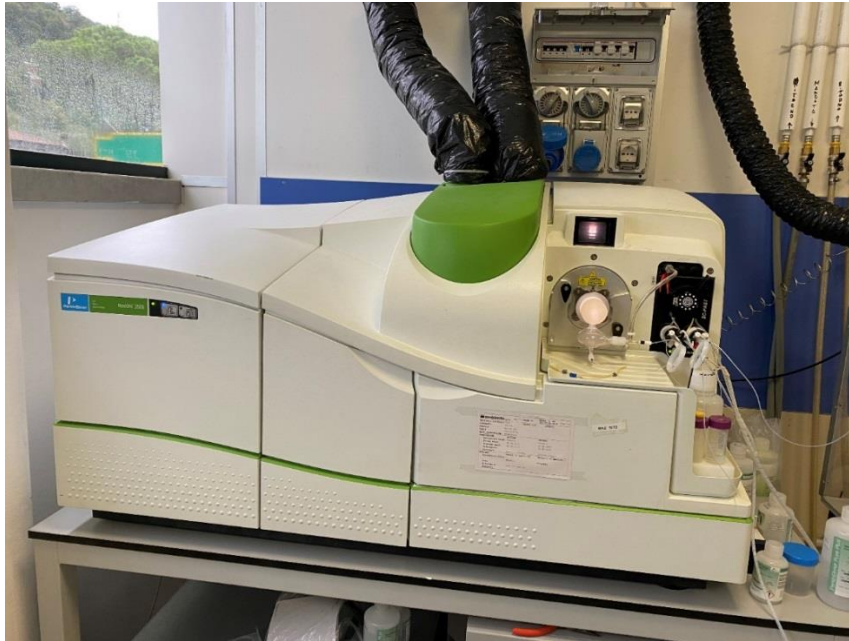
High Performance Liquid Chromatography - Agilent 1100 series



Modulo	Costruttore	Modello	Caratteristiche
Agilent 1100 Vacuum Degasser	Agilent	G 1379A	Degasatore
Agilent 1100 Series Quaternary Pump	Agilent	G 1311A	Pompa quaternaria
Agilent 1100 Thermostated Column Compartment	Agilent	G 1316A	Termostato per colonna
Agilent 1100 Series DAD	Agilent	G 1315B	Rivelatore ad array di diodi
Agilent 1100 Series Fluorescence Detector	Agilent	G 1321A	Rivelatore di fluorescenza

A1-VI ANALISI METALLI PESANTI

Spettrofotometro di massa ICP-MS Perkin Elmer Nexion 350X

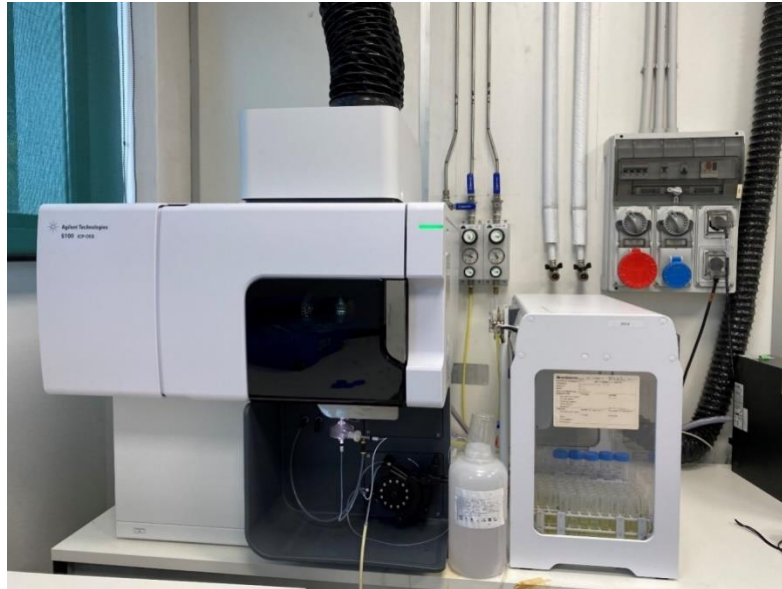


Autocampionatore MASN8140044 ESI



A1-VII ANALISI SILICIO

Spettrometro a emissione atomica AGILENT - ICP-OES 5100 SVDV



A1-VIII ANALISI BTEX

Agilent 6 Sistema P&T Evolution, GC 7890B



A1-IX IDROCARBURI TOTALI

Frazione volatile - Agilent, con autocampionatore G4513A e colonna cromatografica ZB-5HT



Frazione estraibile - Agilent, CTC PAL RSi 85, GC 7890B e colonna cromatografica DB-624



A1-X IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)

Agilent G4513A, GC 7890B, QqQ 7000C e colonna cromatografica DB-EUPAH





A2

NOTA TECNICA INERENTE LE ANALISI DEI CONTAMINANTI



AGROLAB Ambiente S.r.l. a socio unico

Sede Legale e Laboratori: Via Frassina, 21 - 54033 Carrara (MS)
 Sede Operativa e Laboratori: C.da Biggemi, 57 ex ss. 114 - 96010 Priolo Gargallo (SR)
 Sede Operativa e Laboratori: Zona Industriale Val Basento - 75015 Pistoia (MT)
 Sede Operativa e Laboratori: Via Gorgia 1 (angolo Via Venezia) - 93012 Gela (CL)
www.agrolab.it



Spett.le
Distretto Centro Settentrionale -
ENI Upstream and Technical
Services
 Via del Marchesato, 13
 48122 Marina di Ravenna (RA)

CR0B077-2022 del 09/09/2022

Oggetto: Contratto n° 2500032813 avente ad oggetto "Attività di Monitoraggio Ambientale Offshore per la società Eni S.p.A. – Direzione Generale Natural Resources"

Gent.mi,

per il monitoraggio delle acque della campagna di marzo 2022 è stato necessario, a causa di problemi tecnici, effettuare le analisi dei metalli presso la nostra sede di Carrara diversamente da quanto fatto nelle campagne precedenti e in quella successiva ossia presso il nostro laboratorio sito in Priolo.

Le differenze strumentali, come indicate di seguito, hanno determinato un aumento delle concentrazioni per alcuni metalli campionati in marzo 2022 ed in particolare per Indio che si discostano da quanto precedentemente trasmesso per le campagne precedenti.

In particolare a Carrara vengono utilizzati ICP MS:

- 2 Agilent – 7900 Series;
- 1 PerkinElmer – Nexlon350X.

Entrambi non hanno nessun abbattitore per l'effetto matrice acqua di mare.

Le analisi condotte nei campioni di marzo 2022 sono state effettuate su uno dei due strumenti Agilent, che solitamente viene utilizzata con una diluizione di 1/5 e la curva di taratura è stata studiata per raggiungere determinati limiti con questa diluizione. Per le acque in oggetto sono state necessarie diluizioni 1/10 e 1/20, perchè quella di default (1/5) abbatteva gli standard interni annullando l'analisi.

Per l'analisi di maggio 2022 è stato utilizzato l'ICP-MS sito nel Laboratorio di Priolo:

- Thermo - iCAP RQ :

dotato di un modulo aggiuntivo: AGD (Argon Gas Dilution) per acque di mare

Il modulo AGD, inietta un flusso ausiliare di Argon successivamente alla nebulizzazione del campione, con conseguente diluizione del campione e l'abbattimento dell'effetto matrice dell'acqua di mare.



AGROLAB Ambiente S.r.l. a socio unico

Sede Legale e Laboratori: Via Frassinia, 21 - 54033 Carrara (MS)
 Sede Operativa e Laboratori: C.da Biggemi, 57 ex ss. 114 - 96010 Priolo Gargallo (SR)
 Sede Operativa e Laboratori: Zona Industriale Val Basento - 75015 Pisticci (MT)
 Sede Operativa e Laboratori: Via Gorgia 1 (angolo Via Venezia) - 93012 Gela (CL)
www.agrolab.it



I campioni vengono analizzati in batch contenenti 20 campioni ciascuno e riportano la seguente struttura.

Bianco di calibrazione
 Retta di taratura (7 punti)
 ICV controllo della retta di taratura (+/-10%)
 CCV (+/-10%)
 CCB (<1/2 LOQ)
 MB (<1/2 LOQ)
 LCS (+/-20%)
 LCSD(+/-20%)
 SIC
 10 campioni
 CCV (+/-10%)
 CCB (<1/2 LOQ)
 10 campioni
 MS (+/-25%)
 CCV (+/-10%)
 CCB (<1/2 LOQ)

Bianco di calibrazione

Il Bianco di calibrazione è una soluzione preparata con le medesime modalità degli standard di calibrazione ma priva degli analiti di interesse.

Standard di calibrazione

Soluzioni utilizzate per la calibrazione dello strumento, preparate da stock solution o da standard certificati.

Verifica iniziale della curva di Calibrazione (ICV)

Il ICV è la soluzione per la verifica della curva, cioè uno standard di controllo preparato da sorgente diversa (altro lotto) dei punti di curva, utilizzato per verificare inizialmente la taratura.

Bianco del metodo (MB)

Il Bianco del metodo è costituito da una matrice pulita sottoposta allo stesso trattamento del campione, sia per quanto riguarda la preparazione, sia per quanto riguarda l'analisi. Viene utilizzato per evidenziare l'assenza di contaminazioni durante la preparazione e l'analisi del batch dei campioni.

Campione di Controllo del laboratorio (LCS) e duplicato (LCSD)

Il Campione di controllo del laboratorio è costituito da una matrice pulita a cui viene aggiunta una concentrazione nota degli analiti di interesse. Di norma per ogni batch analitico vengono preparate due soluzioni di controllo.

Verifica della curva di calibrazione (CCV)

Il CCV è la soluzione per la verifica della curva, cioè uno standard di controllo preparato dalla solita sorgente dei punti di curva, utilizzato per verificare periodicamente la taratura. Il suo valore è vicino alla concentrazione mediana del range di taratura.

Controllo Continuativo del Bianco (CCB)

o Continuing Calibration Blank, (CCB) sono bianchi di calibrazione letti come campioni, e che devono risultare inferiori al primo punto di calibrazione. La loro conformità accerta l'assenza di contaminazioni strumentali.



AGROLAB Ambiente S.r.l. a socio unico

Sede Legale e Laboratori: Via Frassina, 21 - 54033 Carrara (MS)
 Sede Operativa e Laboratori: C.da Biggemi, 57 ex ss. 114 - 96010 Priolo Gargallo (SR)
 Sede Operativa e Laboratori: Zona Industriale Val Basento - 75015 Pisticci (MT)
 Sede Operativa e Laboratori: Via Gorgia 1 (angolo Via Venezia) - 93012 Gela (CL)
www.agrolab.it



Aggiunta dell'analita (MS)

L'aggiunta dell'analita è costituita da un campione analitico a cui viene aggiunta un'aliquota nota di materiale di riferimento contenente gli stessi analiti presenti nel campione in analisi, e che viene sottoposto alla stessa procedura di analisi del campione. Viene utilizzato per valutare le interferenze di matrici del campione e il recupero degli analiti.

Soluzione di controllo delle interferenze (SIC)

E' una soluzione contenente concentrazioni note di elementi ricercati e le possibili interferenze. La determinazione corretta degli analiti dimostra l'assenza d'interferenze.

Inoltre nel 2022, il laboratorio ha rivalutato il metodo di quantificazione del contenuto **idrocarburo C10:C32**. Questo ha determinato l'adozione di un diverso Limite di Quantificazione rispetto alle campagne precedenti.

Per la quantificazione vengono costruite due tarature, una da miscela di idrocarburi alifatici C_nH_{n+2} e una da standard costituito da olio A ed olio B.

Nel caso di una positività nella frazione C10:C40 il campione viene sottoposto a nuova purificazione su silice e quantificazione.

Poiché il valore dell'intervallo C10:C32 viene restituito come frazione dell'intervallo C10:C40, il limite di quantificazione (LOQ) riportato in RdP, 23 µg/L, si desume pari a 80% dell'area compresa tra i markers C10 e C40.

	MDL µg/L	LOQ µg/L
C10:C40	1.154	28
C10:C32	0.92	23

Rimanendo a disposizione, porgiamo cordiali saluti.

File firmato digitalmente da:

Dott.Chim. Mauro Placido Fallica