



**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 CLARA NW

MONITORAGGIO DELL'AREA INTERESSATA DALL'INSTALLAZIONE DELLA PIATTAFORMA CLARA NW

INDAGINI SULLA COLONNA D'ACQUA

Rapporto Semestrale 2022

RAPPORTO n. 20

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 N. 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;
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 DATI	9
3. RISULTATI.....	18
3.1. INDAGINI 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	42
3.1.6. METALLI PESANTI.....	42
3.1.7. MISURE CORRENTOMETRICHE	49
4. CONCLUSIONI	52
5. BIBLIOGRAFIA	54
ALLEGATI.....	55
A1	56
A2	65



1. INTRODUZIONE

In riferimento al Decreto n. 0000227 del 17/09/2014 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. - UPSTREAM DICS di effettuare un monitoraggio volto a valutare il potenziale impatto ambientale conseguente l'installazione della piattaforma Clara NW della condotta sottomarina collegante tale piattaforma alla già esistente Calipso. 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.

Clara NW è installata in Adriatico centrale, a circa 45 km in direzione Est dalla costa marchigiana al largo di Ancona su un fondale siltoso di circa 75 m. La condotta collegante le piattaforme Clara NW e Calipso si estende per circa 13 km in direzione ESE-WNW e ricade nella stessa fascia sedimentologica di Clara NW.

L'area in cui sono poste le strutture 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 con proprietà chimico-fisiche differenti da quelle presenti in zona e che possono modificare le caratteristiche biogeochimiche e la distribuzione spaziale dei sedimenti. La parte più superficiale della colonna d'acqua, vista l'ubicazione della piattaforma, può essere interessata da eventi di Bora anche abbastanza consistenti, che possono determinare variazioni brusche di correnti nei suoi primi 10-20 m.

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 state 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 Survey previsti durante il programma di monitoraggio ambientale. In giallo le indagini terminate, in verde quelle ancora in corso.

Fase	Comparti d'indagine	Piattaforma Clara NW
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 Clara NW è ubicata a circa 45 km al largo di Ancona a una profondità di circa 75 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 messa in opera sono iniziati nel maggio 2015 e sono terminati a fine dicembre dello stesso anno.

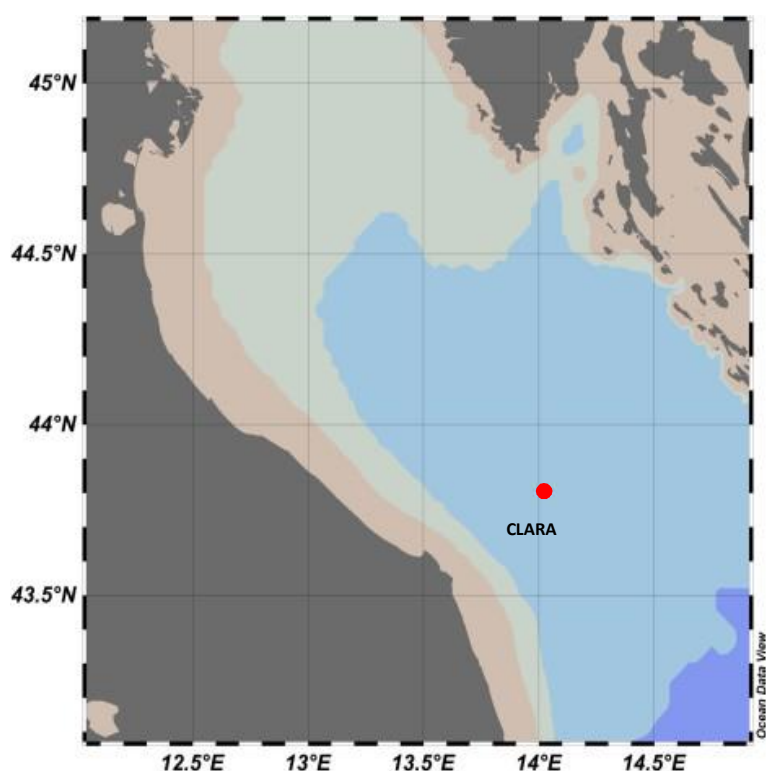


Fig. 2.1 - Ubicazione della piattaforma Clara NW.

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

Sito	Coordinate Geografiche
Piattaforma Clara NW	43° 48' 07,723''N 14° 01' 23,862''E

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 struttura e 4 a una distanza di circa 2000 m da esso (fig. 2.2; Tab. 2-II).

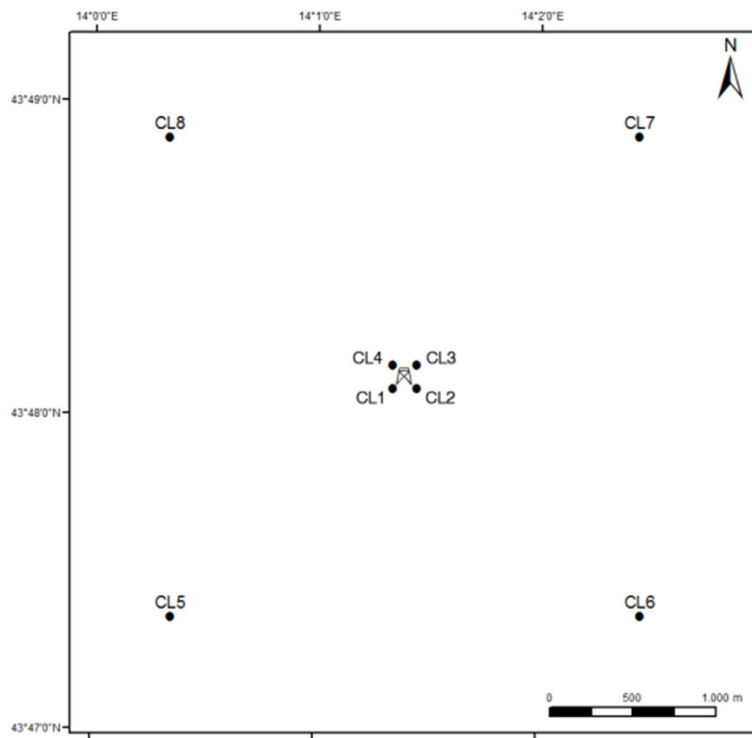


Fig. 2.2 - Schema di campionamento adottato nella fase di produzione della piattaforma Clara NW per le indagini idrologiche.



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

Stazioni di campionamento	Coordinate geografiche (LAT.)	Coordinate geografiche (LONG.)	Distanza da Clara NW (m)	Posizione rispetto alla piattaforma
CL1	43° 48' 05"N	14° 10' 21"E	100	SW
CL2	43° 48' 05"N	14° 10' 27"E	100	SE
CL3	43° 48' 10"N	14° 10' 27"E	100	NE
CL4	43° 48' 10"N	14° 10' 21"E	100	NW
CL5	43° 47' 21"N	14° 00' 21"E	2000	SW
CL6	43° 47' 22"N	14° 20' 28"E	2000	SE
CL7	43° 48' 54"N	14° 20' 26"E	2000	NE
CL8	43° 48' 53"N	14° 00' 20"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 sono stati effettuati profili verticali dei seguenti parametri mediante sonda Sea-Bird Electronics mod. SBE9 plus:

- profondità (pressione);
- temperatura;



- conducibilità (da cui si ricava la salinità);
- ossigeno disciolto;
- fluorescenza;
- torbidità (Backscatterometro)
- trasmissione della luce (Backscatterometro)

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

In tali campioni sono stati misurati i seguenti parametri:

- ossigeno disciolto tramite metodo Winkler;
- azoto inorganico come Ammonio (NH_4), Nitriti (NO_2) e Nitrati (NO_3);
- fosforo inorganico disciolto come Ortofosfato (PO_4);
- silicio inorganico disciolto come Ortosilicato ($\text{Si}(\text{OH})_4$);
- 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 Clara NW sono stati raccolti mediante un ormeggio correntometrico posizionato in prossimità della struttura (coordinate dell'ormeggio: $43^\circ 48.21' \text{N}$, $14^\circ 01.40' \text{E}$) su un fondale di circa 75 m.

La positività dell'operatore al virus SARS-CoV-2, scoperta appena prima della campagna



di luglio 2022, ha impedito il recupero dei dati correntometrici in tale occasione. L'operazione è stata tentata in agosto 2022 mediante l'utilizzo di una 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.

L'ormeggio 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 21 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.

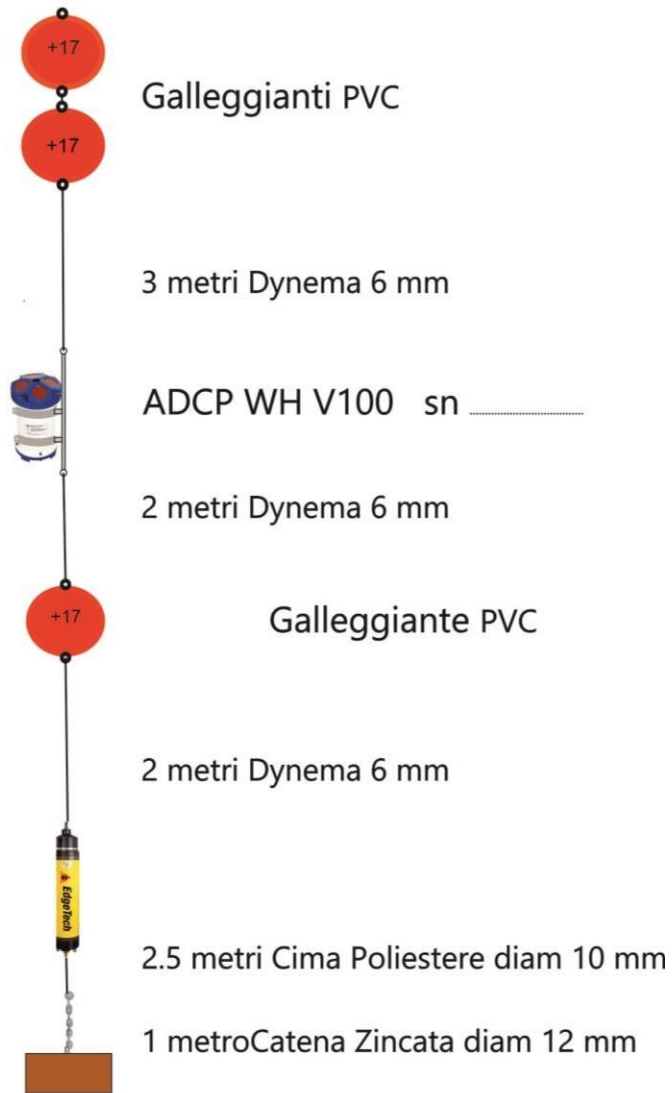


Fig. 2.3 6 Schema dell'ormeggio correntometrico utilizzato presso la piattaforma Clara NW.



2.2. ANALISI DI LABORATORIO E ANALISI 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



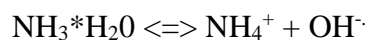
di vetro (Watman GF/F, porosità nominale 0,7 μm), precombusti a 450°C per 4h, raccolti in contenitori in polietilene (pre-trattati con acido cloridrico 1M) e conservati a 620°C fino al momento dell'analisi.

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 diazocopolazione 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 μl 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 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 e uno spettrometro di massa 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 (δ Purge & trap δ) 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. 2.4) 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).

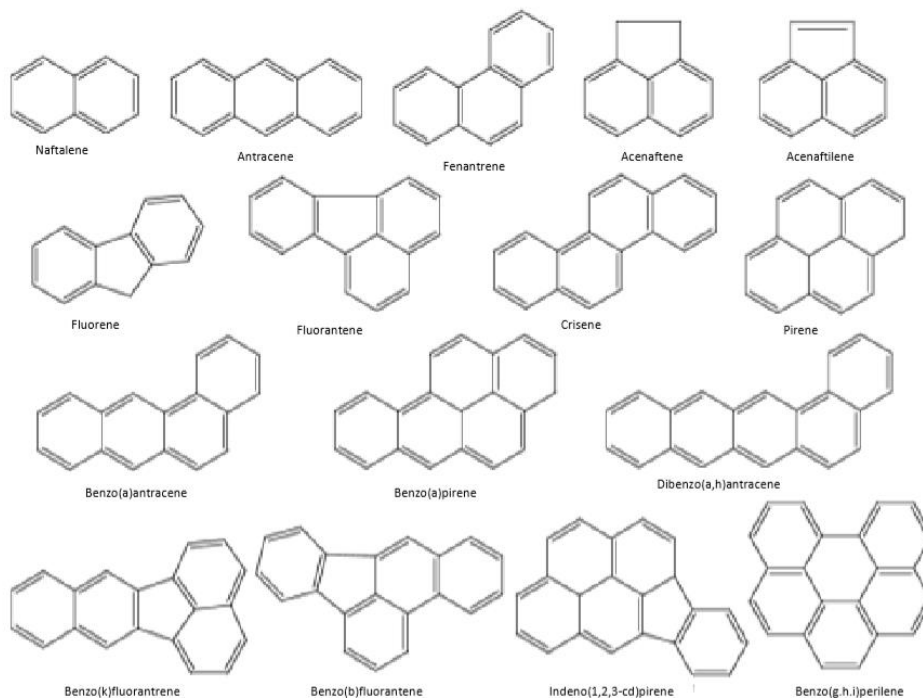


Fig. 2.4 ó I 16 IPA prioritari secondo l'US-EPA.

Glicole etilenico - È stato misurato nei campioni di acqua mediante tecnica gas 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. INDAGINI FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA

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

Nella campagna di **marzo 2022** (fig. 3.1) le distribuzioni di temperatura (media $12,00 \pm 0,21^\circ\text{C}$) e salinità (media $38,93 \pm 0,01$ psu) sono risultate quasi completamente omogenee su tutta la colonna d'acqua.

La torbidità ha presentato valori molto bassi ed omogenei in tutta la colonna d'acqua e in tutte le stazioni fino circa 60 m di profondità (media $0,8 \pm 0,1$ mg l⁻¹), seguiti da un rapido aumento fino ai massimi al fondo (massimo assoluto pari a $3,0$ mg l⁻¹ in CL7).

L'ossigeno disciolto alla saturazione è risultato piuttosto uniforme in tutta l'area d'indagine (media $100,6 \pm 1,2\%$).

Le mappe areali (fig. 3.2) confermano quanto osservato con i profili verticali, evidenziando la sostanziale omogeneità lungo la colonna d'acqua sia di temperatura (media in superficie $12,58 \pm 0,11^\circ\text{C}$; media al fondo $11,82 \pm 0,02^\circ\text{C}$) che di salinità (media in superficie $38,92 \pm 0,01$ psu; media al fondo $38,93 \pm 0,01$ psu).

Anche per la fluorescenza (fig. 3.3) sono stati registrati valori piuttosto bassi ed uniformi lungo tutta la colonna (media $0,5 \pm 0,1$ g l⁻¹), con un debole picco a circa 40 m di profondità in tutte le stazioni (massimo $0,8$ g l⁻¹ in CL3).

A **maggio 2022** (fig. 3.4) la distribuzione di temperatura ha seguito l'andamento stagionale mostrando una stratificazione piuttosto pronunciata della colonna d'acqua in tutta l'area d'indagine, con valori più elevati in superficie (massimo $21,71$ in CL3), in progressiva diminuzione con i minimi al fondo (minimo $12,23^\circ\text{C}$ in CL5).

La distribuzione di salinità è risultata piuttosto variabile tra le stazioni nei primi 20 m di profondità, con i valori minimi registrati in superficie (minimo $38,69$ psu in CL5), i massimi a circa 15 m di profondità in tutte le stazioni (massimo $38,98$ psu in CL6) e valori medi uniformi nel resto della colonna d'acqua (media $38,89 \pm 0,02$ psu).

La torbidità ha presentato valori molto omogenei nell'intera area d'indagine fino a circa 60 m di profondità (media $1,0 \pm 0,0$ mg l⁻¹), in rapido incremento fino a raggiungere i massimi al fondo (massimo $1,7$ mg l⁻¹ in CL4).



L'ossigeno disciolto alla saturazione è stato $>100\%$ fino a circa 70 m di profondità, con valori piuttosto elevati intorno ai 20 m in tutte le stazioni (massimo 112,3% in CL4) e minimi al fondo (minimo 89,5% in CL5).

Le mappe areali (fig. 3.5) mettono in evidenza quanto osservato con i profili verticali, ossia il sostanziale incremento di temperatura con l'aumentare della profondità (media di $21,49 \pm 0,19^\circ\text{C}$ e di $12,26 \pm 0,02^\circ\text{C}$ in superficie e al fondo, rispettivamente). La salinità ha fatto registrare un debole gradiente N-S in superficie ($s \sim 0,21$ psu) e valori uniformi ed elevati al fondo (media $38,94 \pm 0,00$ psu).

La fluorescenza (fig. 3.6) è risultata molto bassa in superficie ($< 0,1 \text{ g l}^{-1}$), in aumento fino ad un picco intorno a 60 m di profondità (massimo $2,1 \text{ g l}^{-1}$, stazione CL6), in successiva rapida diminuzione verso il fondo.

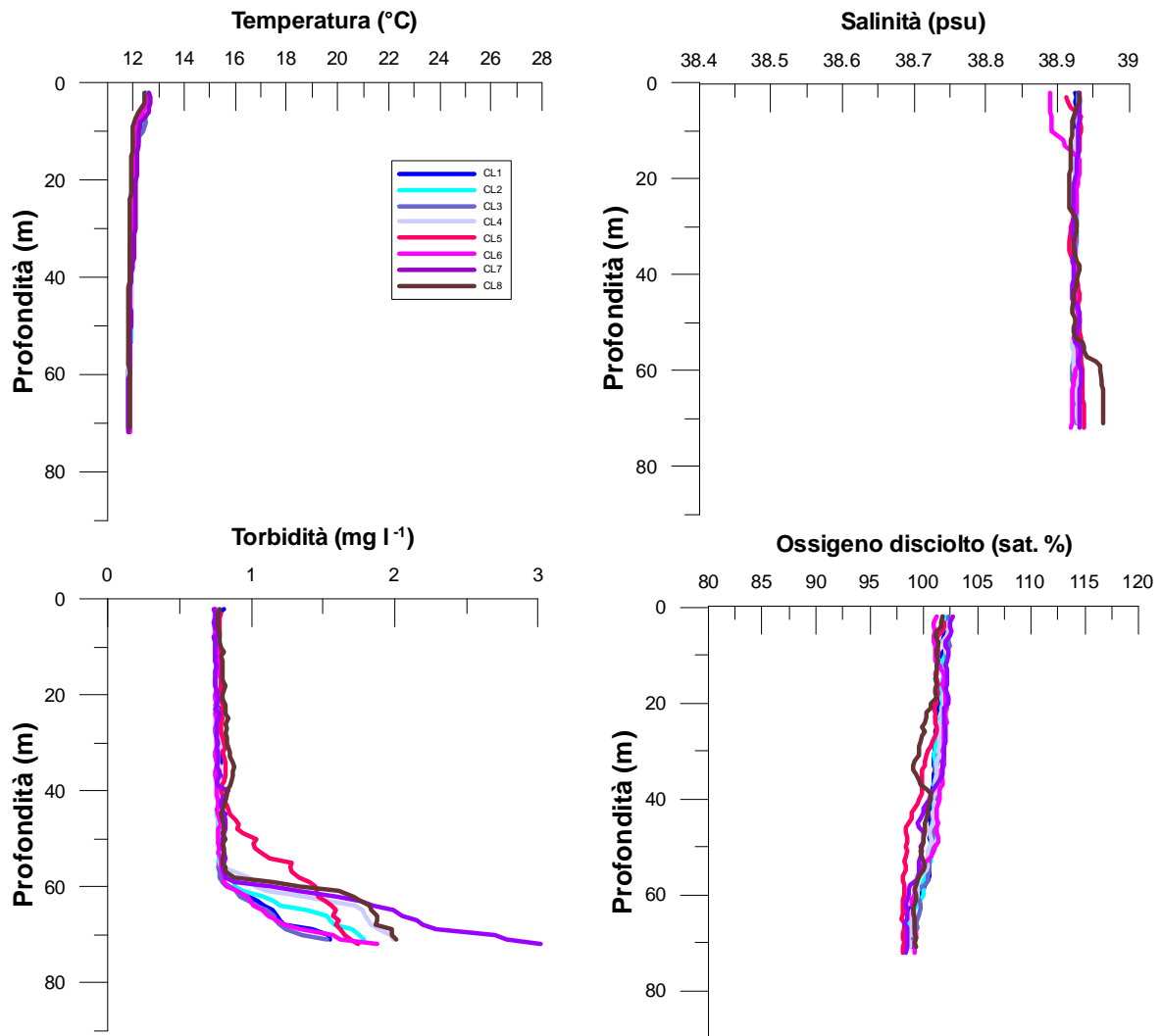


Fig. 3.1 - Profili di temperatura (°C), salinità (psu), torbidità (mg l⁻¹) e ossigeno disciolto in % di saturazione (sat %). **Marzo 2022.**

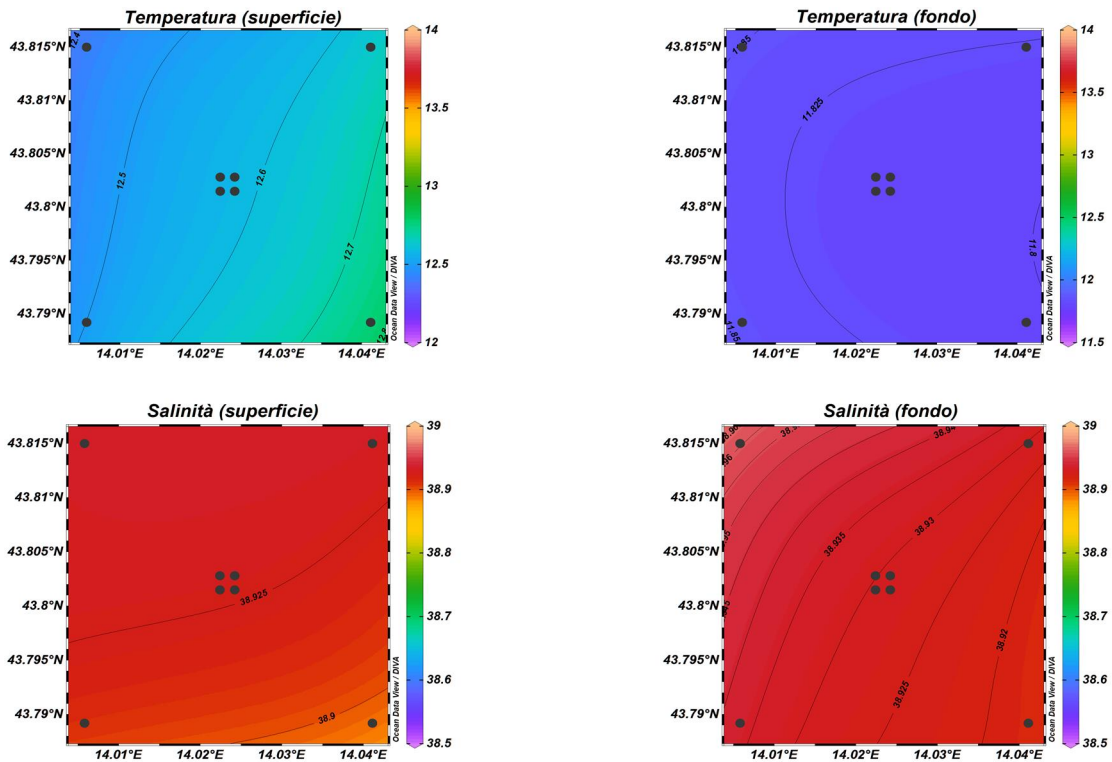


Fig. 3.2 - Mappe areali rappresentanti la temperatura (°C) e la salinità (psu) in superficie e al fondo. **Marzo 2022**. Grafico realizzato mediante il software Ocean Data View ó ODV (© 2016 Reiner Schlitzer).

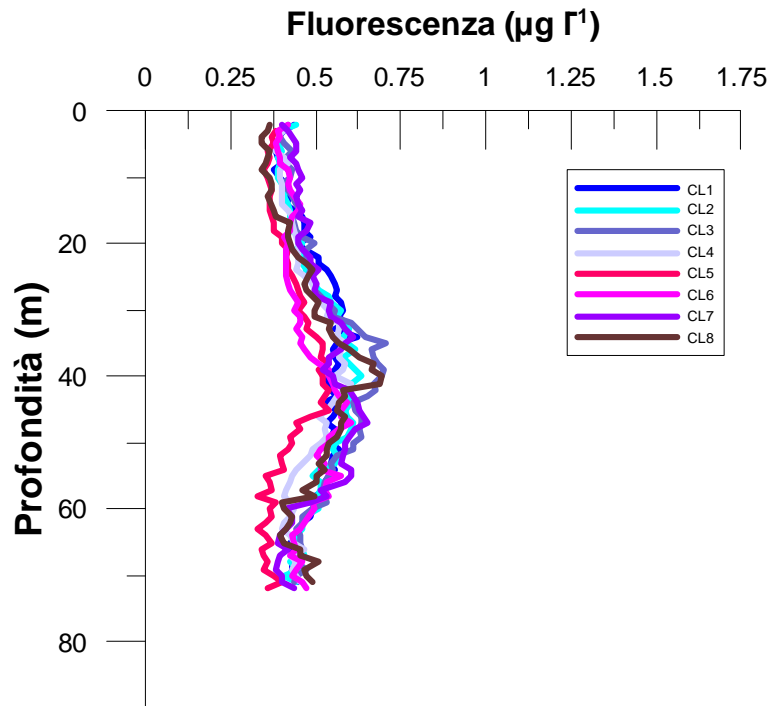


Fig. 3.3 - Profili di fluorescenza ($\mu\text{g } \Gamma^1$). **Marzo 2022**.

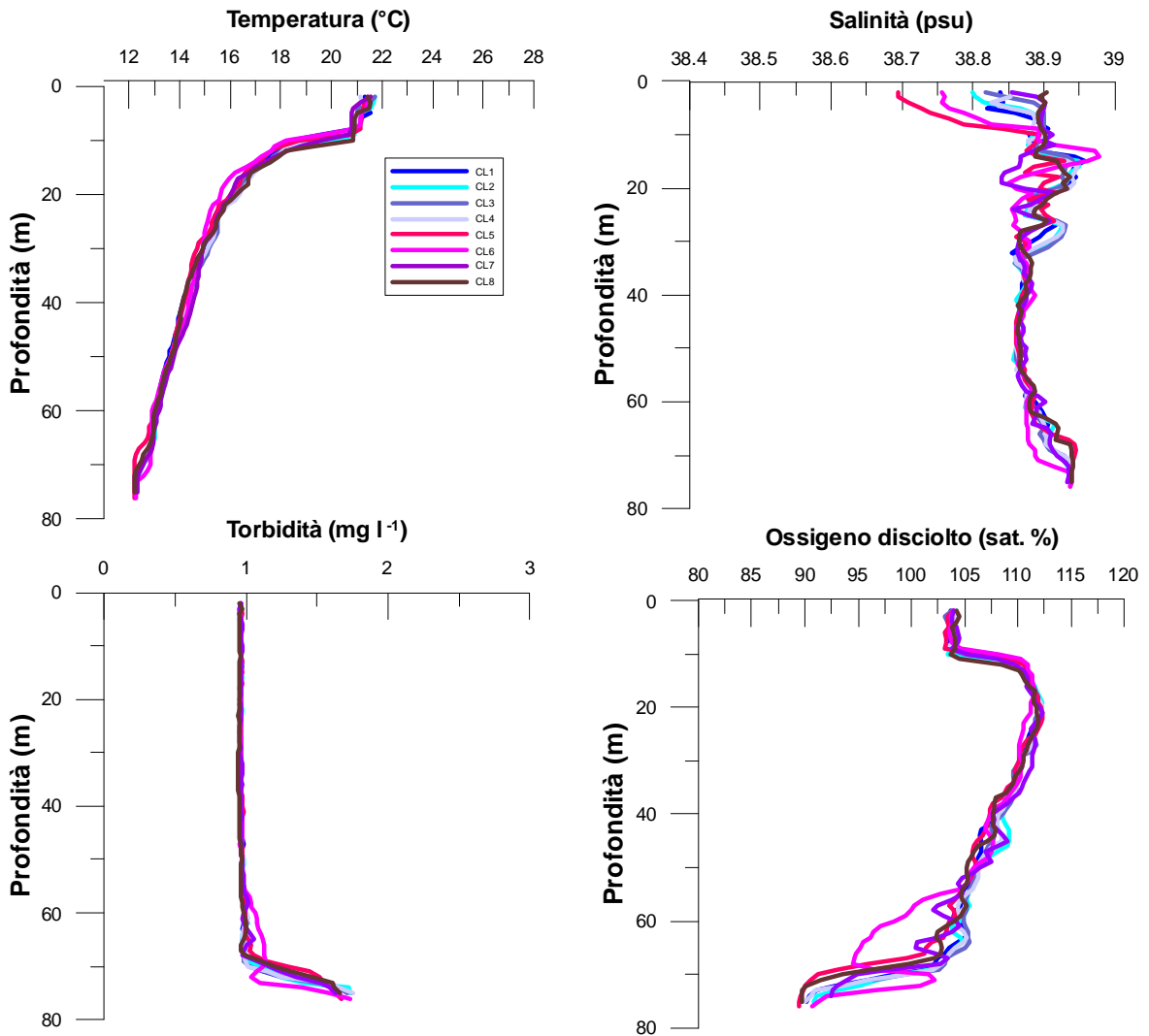


Fig. 3.4- Profili di temperatura (°C), salinità (psu), torbidità (mg l⁻¹) e ossigeno disciolto in % di saturazione (% sat). **Maggio 2022.**

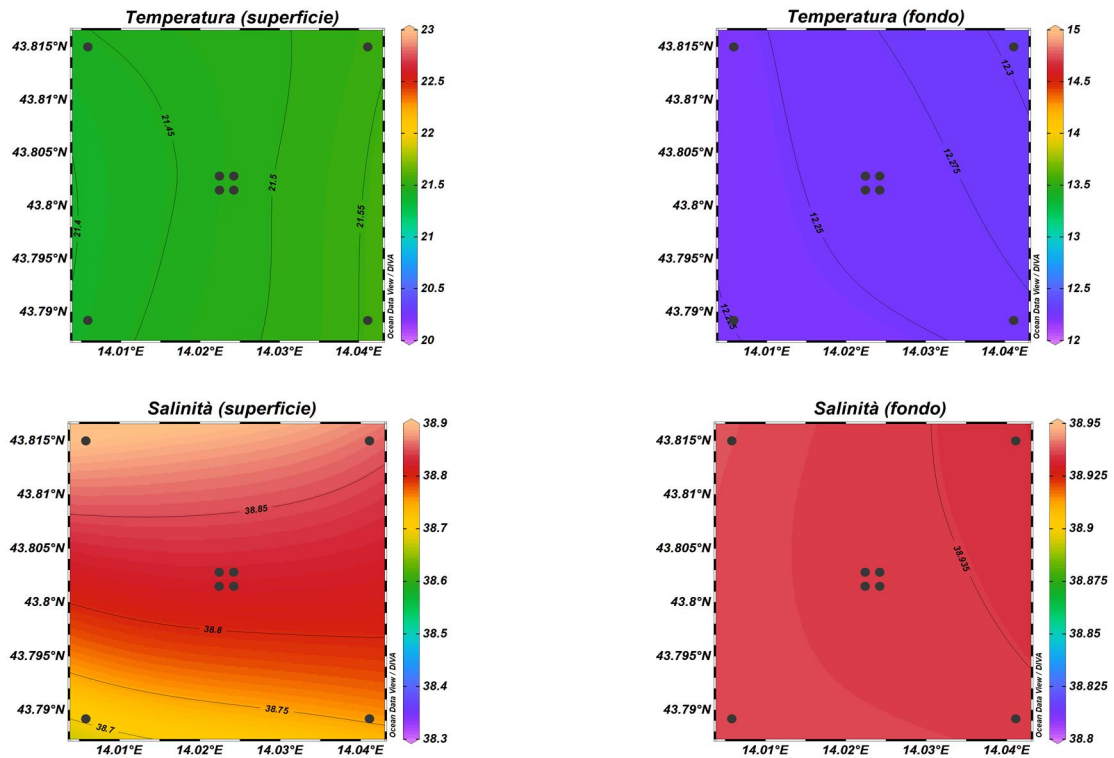


Fig. 3.5 - Mappe areali rappresentanti la temperatura (°C) e la salinità (psu) in superficie e al fondo. **Maggio 2022**. Grafico realizzato mediante il software Ocean Data View ó ODV (© 2016 Reiner Schlitzer).

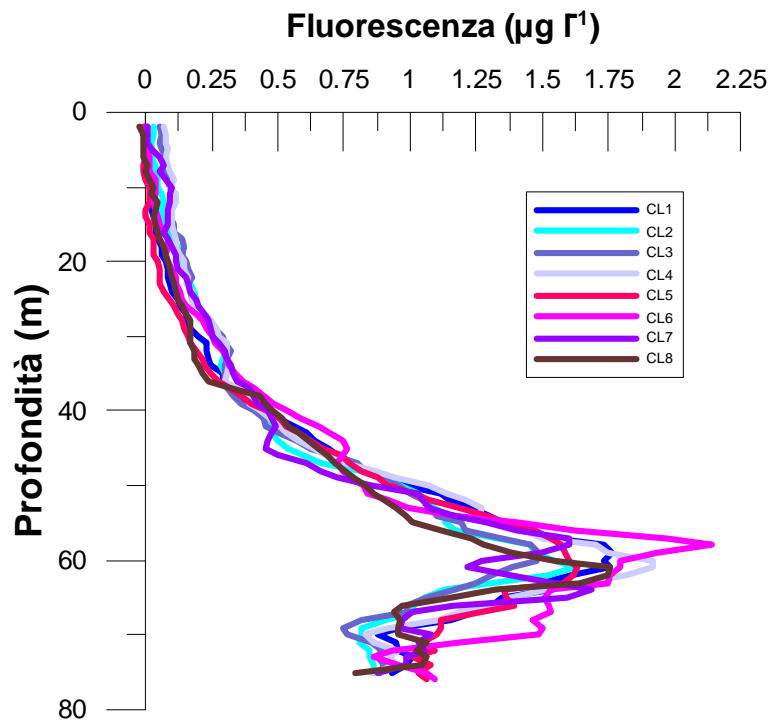


Fig. 3.6 - Profili di fluorescenza ($\mu\text{g l}^{-1}$). **Maggio 2022**.



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 pari a $0,20 \pm 0,05 \mu\text{M}$ per i nitrati (NO_3), $0,20 \pm 0,09 \mu\text{M}$ per i nitriti (NO_2) e $0,03 \pm 0,02 \mu\text{M}$ per l'ammonio (NH_4). In generale, le concentrazioni più elevate hanno caratterizzato le acque di fondo. Il valore massimo di NO_3 ($0,31 \mu\text{M}$) è stato osservato infatti al fondo di CL5, mentre la concentrazione media calcolata per questa quota è risultata pari a $0,27 \pm 0,04 \mu\text{M}$. Il minimo di NO_3 ($0,13 \mu\text{M}$), invece, è stato riscontrato nella superficie di CL3. Per quanto riguarda NO_2 , le concentrazioni più elevate sono state osservate nelle acque di fondo di tutte le stazioni ($0,33 \pm 0,04 \mu\text{M}$), il massimo ($0,39 \mu\text{M}$) al fondo di CL5, mentre il minimo ($0,09 \mu\text{M}$) in superficie di CL4. La concentrazione più elevata di NH_4 ($0,09 \mu\text{M}$) è stata misurata a 20 m in CL3, mentre valori inferiori al limite di rilevabilità strumentale hanno caratterizzato quote variabili di tutte le stazioni.

Per i fosfati (PO_4) non sono stati osservati particolari andamenti e le concentrazioni sono risultate piuttosto contenute nell'intera area (media, $0,02 \pm 0,01 \mu\text{M}$; massimo, $0,04 \mu\text{M}$ in CL3 a 20 m) poichè valori uguali o inferiori al limite di rilevabilità strumentale hanno caratterizzato variabilmente le quote di tutte le stazioni.

La concentrazione media di Si(OH)_4 è risultata pari a $1,87 \pm 0,17 \mu\text{M}$ e valori moderatamente più elevati ($2,03 \pm 0,10 \mu\text{M}$) hanno caratterizzato le quote di fondo di tutte le stazioni. Il massimo ($2,07 \mu\text{M}$) è stato misurato a 40 m in CL7, mentre il minimo ($1,45 \mu\text{M}$) è stato osservato in superficie in CL4.

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 $0,29 \pm 0,46 \mu\text{M}$ per NO_3 , $0,04 \pm 0,04 \mu\text{M}$ per NO_2 , $0,02 \pm 0,01 \mu\text{M}$ per NH_4 . Valori più elevati di NO_3 e NO_2 sono stati misurati al fondo, mentre per NH_4 non è stato osservato alcun andamento particolare. La concentrazione media di NO_3 al fondo è risultata pari a $1,05 \pm 0,18 \mu\text{M}$, mentre il massimo assoluto ($1,36 \mu\text{M}$) è stato misurato in CL5 sempre in questa quota. Valori inferiori al limite di rilevabilità strumentale hanno caratterizzato la superficie, i 20 e i 40 m delle stazioni CL3 e CL4. La concentrazione media di NO_2 al fondo è risultata pari a $0,10 \pm 0,02 \mu\text{M}$, e il massimo ($0,13 \mu\text{M}$) è stato misurato al fondo di CL7. Valori inferiori o uguali al limite di rilevabilità strumentale hanno caratterizzato

varabilmente le stazioni CL3, CL5, CL6, CL7 e CL8 tra la superficie e i 40 m di profondità. Le concentrazioni di NH_4 sono variate tra valori inferiori al limite di rilevabilità strumentale, riscontrati in tutte le stazioni a quote variabili, e un massimo di $0,06 \mu\text{M}$, misurato al fondo di CL6.

Per quanto riguarda i fosfati (PO_4), le concentrazioni sono risultate piuttosto contenute poichè comprese tra valori prossimi o inferiori al limite di rilevabilità strumentale e $0,03 \mu\text{M}$ (al fondo di CL2 e CL3), fatta eccezione per il massimo ($0,08 \mu\text{M}$) misurato al fondo di CL6.

La concentrazione media di $\text{Si}(\text{OH})_4$ è stata di $1,57 \pm 1,05 \mu\text{M}$, mentre valori più elevati sono stati rilevati nelle acque di fondo ($3,33 \pm 0,23 \mu\text{M}$). Il massimo ($3,60 \mu\text{M}$) è stato osservato infatti in questa quota in CL5, mentre il minimo ($0,65 \mu\text{M}$) ha caratterizzato CL4 a 20 m.

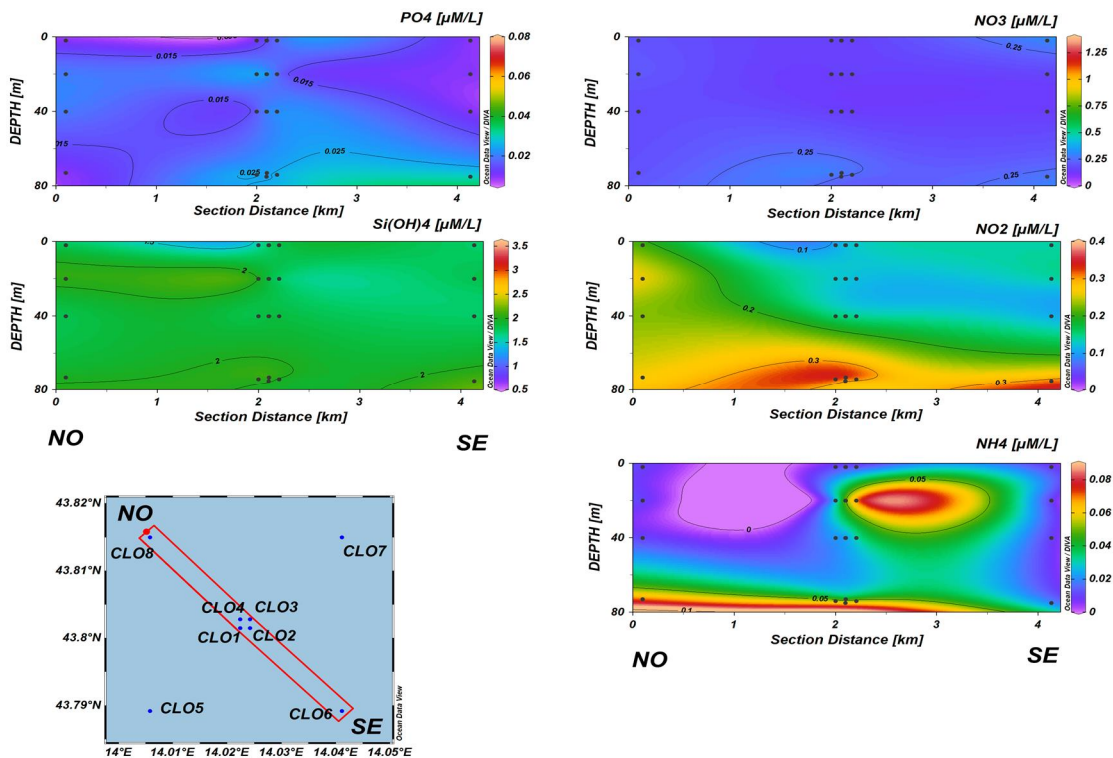


Fig. 3.7 - Sezioni NO-SE delle stazioni CL8, CL4, CL1, CL3, CL2 e CL6 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO_4), silicati ($\text{Si}(\text{OH})_4$), nitrati (NO_3), nitriti (NO_2) e ammonio (NH_4) espresse in μM . **Marzo 2022.**

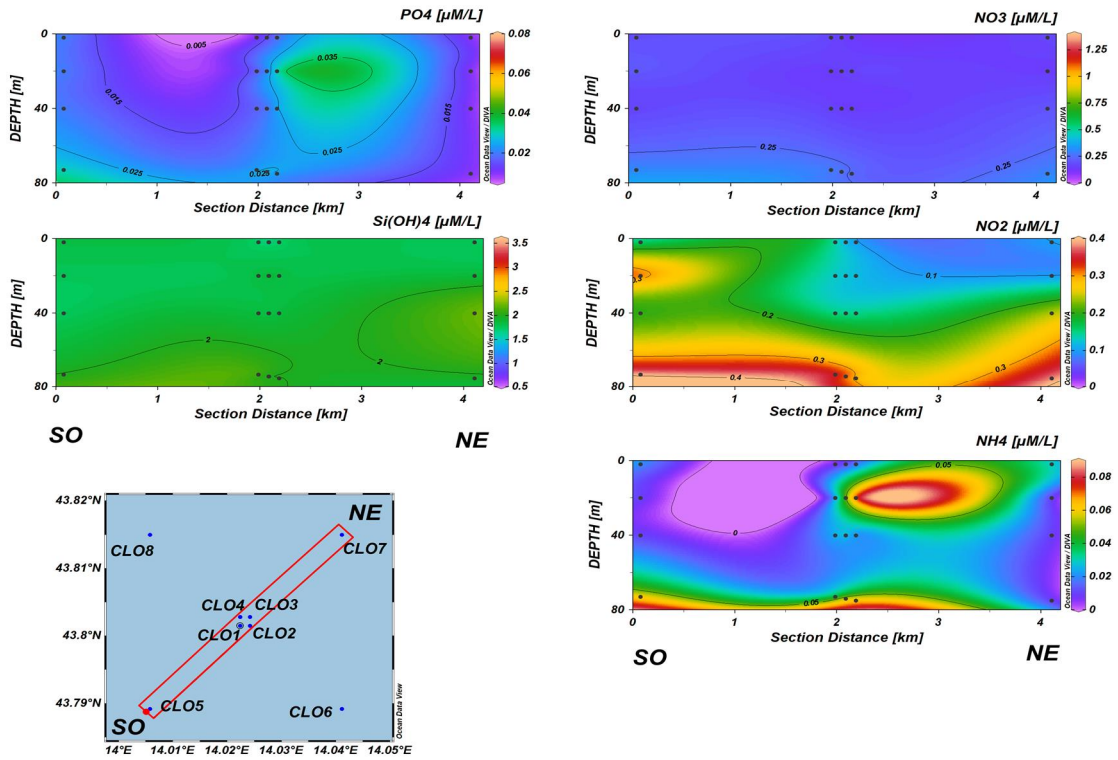


Fig. 3.8 - Sezioni SO-NE delle stazioni CL5, CL1, CL2, CL4, CL3 e CL7 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO4), silicati (Si(OH)4), nitrati (NO3), nitriti (NO2) e ammonio (NH4) espresse in μM . **Marzo 2022.**

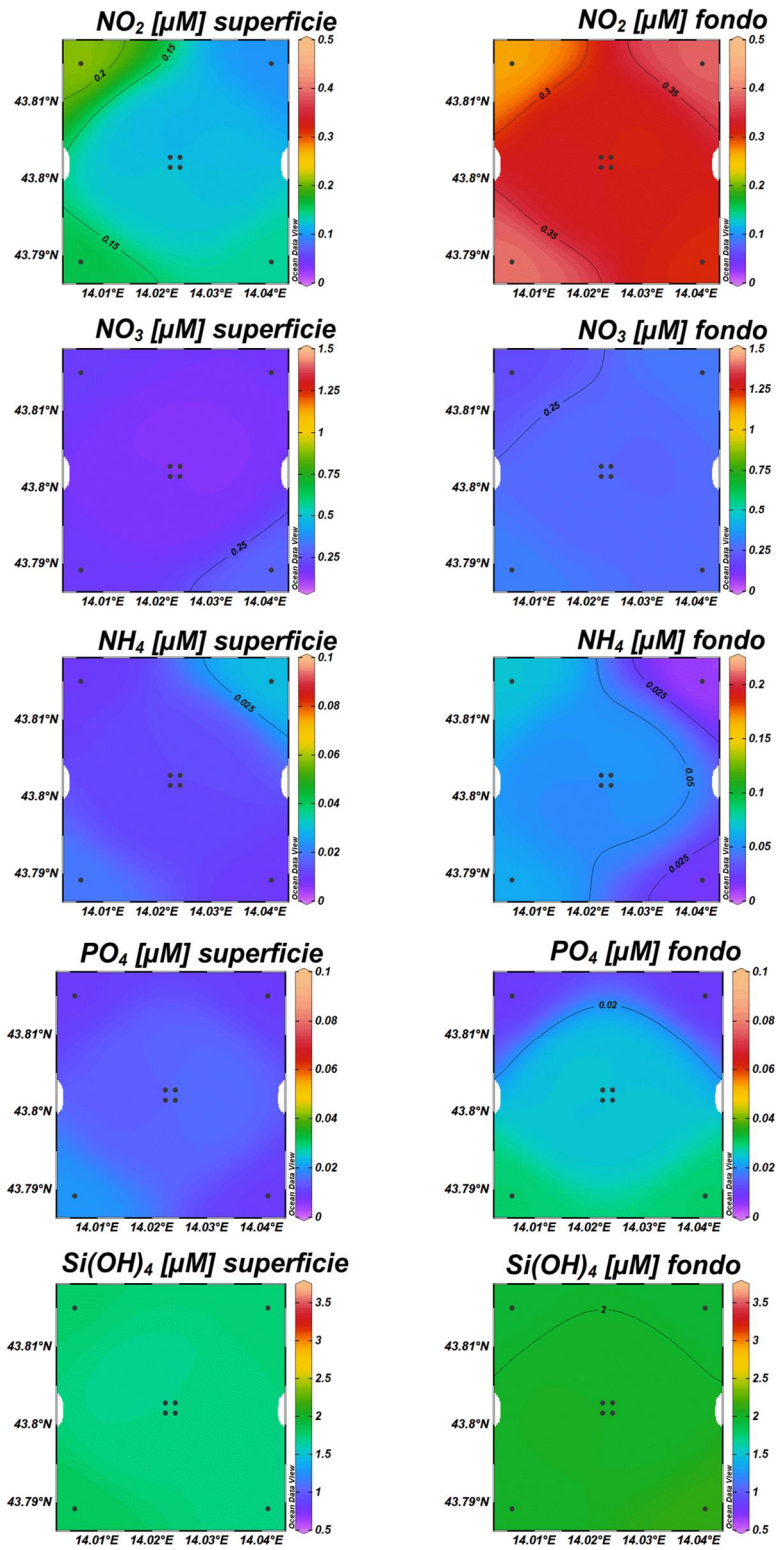


Fig. 3.9 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO₄), silicati (Si(OH)₄), nitrati (NO₃), nitriti (NO₂) e ammonio (NH₄) espresse in μ M. **Marzo 2022.**

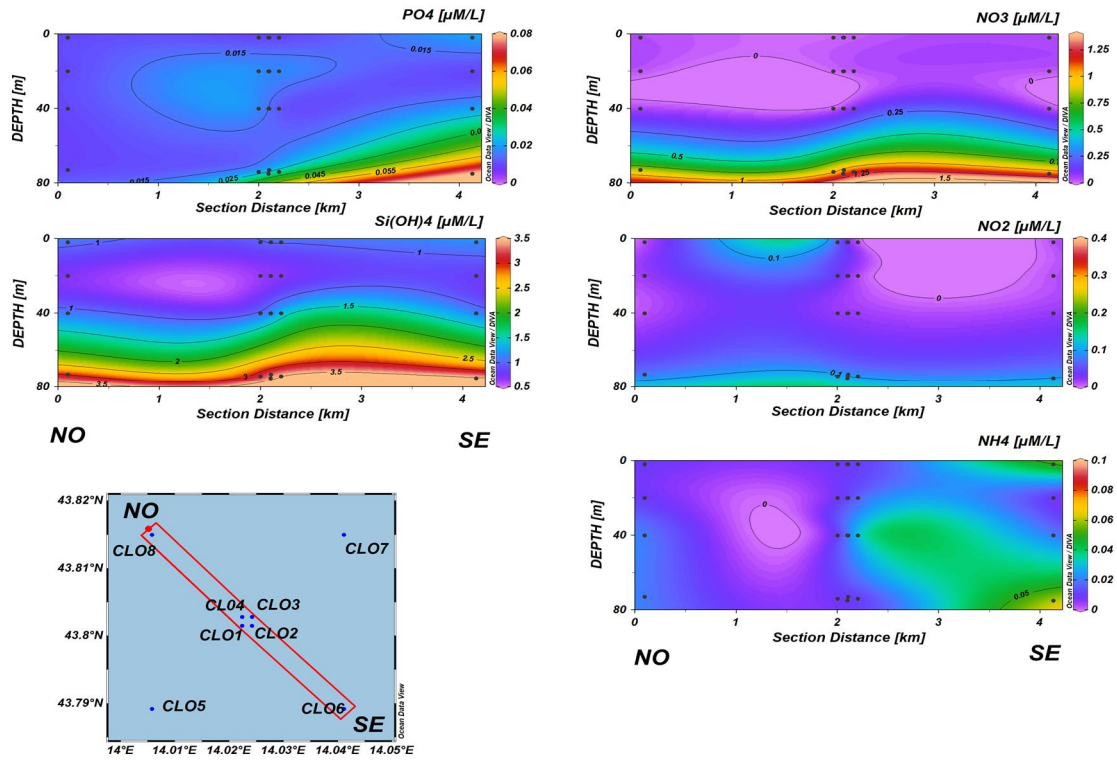


Fig. 3.10 - Sezioni NO-SE delle stazioni CL8, CL4, CL1, CL3, CL2 e CL6 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO_4), silicati (Si(OH)_4), nitrati (NO_3), nitriti (NO_2) e ammonio (NH_4) espresse in μM . Maggio 2022.

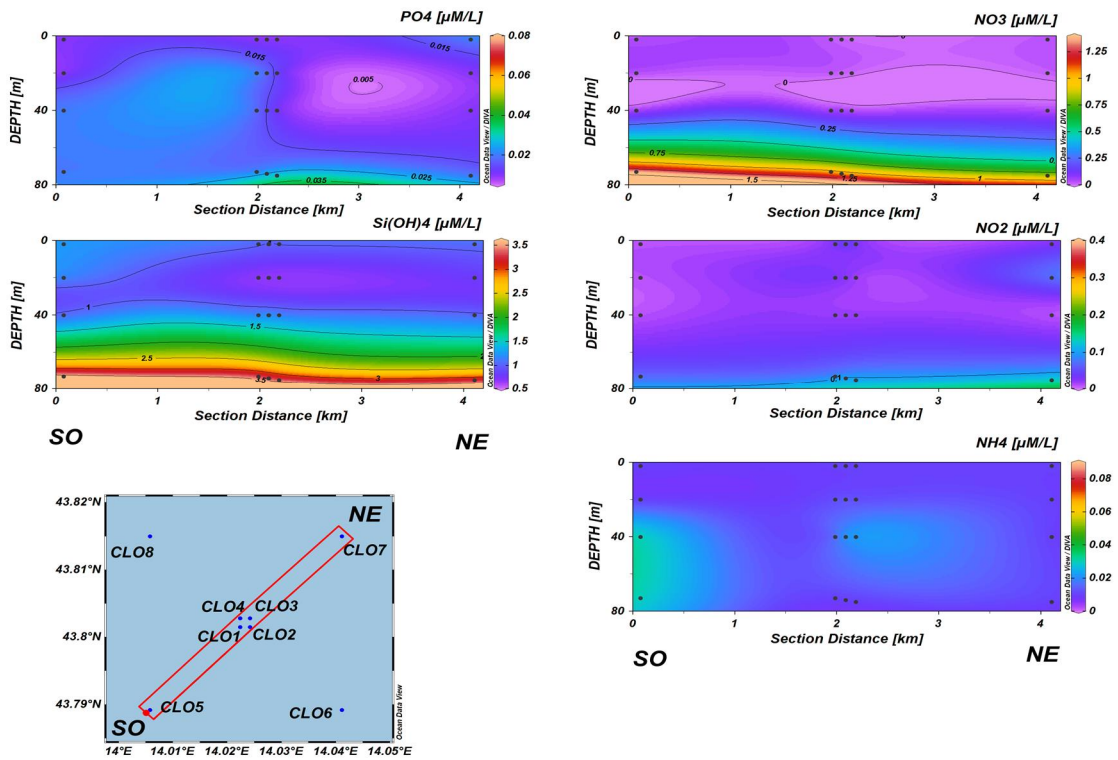


Fig. 3.11 - Sezioni SO-NE delle stazioni CL5, CL1, CL2, CL4, CL3 e CL7 rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO₄), silicati (Si(OH)₄), nitrati (NO₃), nitriti (NO₂) e ammonio (NH₄) espresse in μM . **Maggio 2022.**

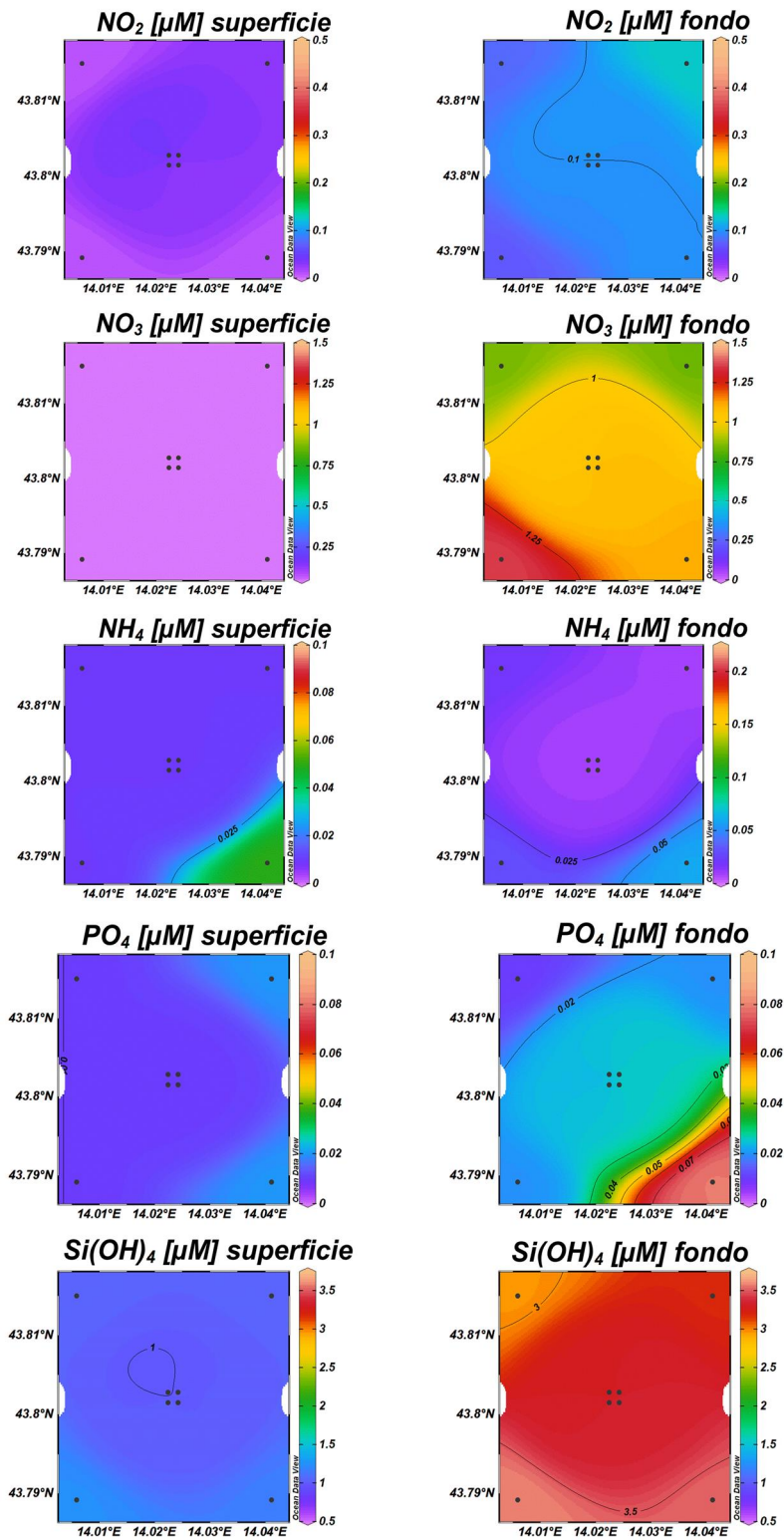


Fig. 3.12 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di fosfati (PO_4), silicati ($Si(OH)_4$), nitrati (NO_3), nitriti (NO_2) e ammonio (NH_4) espresse in μM . **Maggio 2022.**



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 $288,2 \pm 47,6 \text{ ng l}^{-1}$, con un massimo di $412,5 \text{ ng l}^{-1}$ ed un minimo di $200,5 \text{ ng l}^{-1}$ misurati rispettivamente a 40 m in CL1 e in superficie in CL4. La clorofilla *b* (Chl *b*) ha presentato una concentrazione media di $13,8 \pm 5,1 \text{ ng l}^{-1}$, un massimo ($29,4 \text{ ng l}^{-1}$) a 40 m in CL8 e un minimo ($6,3 \text{ ng l}^{-1}$) nella quota superficiale di CL4. Infine il valore medio di clorofilla *c* (Chl *c*) è risultato pari a $72,7 \pm 15,6 \text{ ng l}^{-1}$, con un massimo ($102,8 \text{ ng l}^{-1}$) a 40 m in CL1 ed un minimo ($52,1 \text{ ng l}^{-1}$) misurato in superficie e al fondo di CL4. In generale le concentrazioni più elevate di pigmenti clorofilliani sono state rilevate a 40 m di profondità.

Il materiale particellato (TSM) ha presentato una concentrazione media pari a $1,1 \pm 0,7 \text{ mg l}^{-1}$ e valori leggermente più elevati sono stati osservati nelle quote di fondo. Il massimo assoluto ($3,3 \text{ mg l}^{-1}$), infatti, è stato misurato al fondo in CL7, mentre il minimo ($0,4 \text{ mg l}^{-1}$) è stato riscontrato a 20 m in CL4 e CL5.

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 $231,8 \pm 128,4 \text{ ng l}^{-1}$, con un massimo di $462,5 \text{ ng l}^{-1}$ misurato al fondo in CL5 ed un minimo di $92,8 \text{ ng l}^{-1}$ riscontrato in superficie in CL3. La clorofilla *b* (Chl *b*) e la clorofilla *c* (Chl *c*) hanno presentato concentrazioni medie rispettivamente pari a $27,3 \pm 22,1 \text{ ng l}^{-1}$ e $82,2 \pm 52,9 \text{ ng l}^{-1}$. Il massimo di Chl *b* ($68,1 \text{ ng l}^{-1}$) ha caratterizzato il fondo di CL6, mentre il minimo ($0,0 \text{ ng l}^{-1}$) è stato misurato in CL5 alla quota superficiale. Il massimo di Chl *c* ($171,9 \text{ ng l}^{-1}$) è stato misurato al fondo in CL5, mentre la concentrazione minima ($26,0 \text{ ng l}^{-1}$) è stata osservata in superficie in CL1. Nel complesso, i pigmenti clorofilliani hanno presentato un incremento di concentrazione con l'aumentare della profondità. Il TSM ha presentato una concentrazione media pari a $0,3 \pm 0,3 \text{ mg l}^{-1}$, e analogamente a quanto osservato per i pigmenti clorofilliani valori più elevati hanno caratterizzato lo strato di fondo ($0,9 \pm 0,1 \text{ ng l}^{-1}$), mentre nelle restanti quote le concentrazioni sono risultate in media $0,1 \pm 0,0 \text{ ng l}^{-1}$.

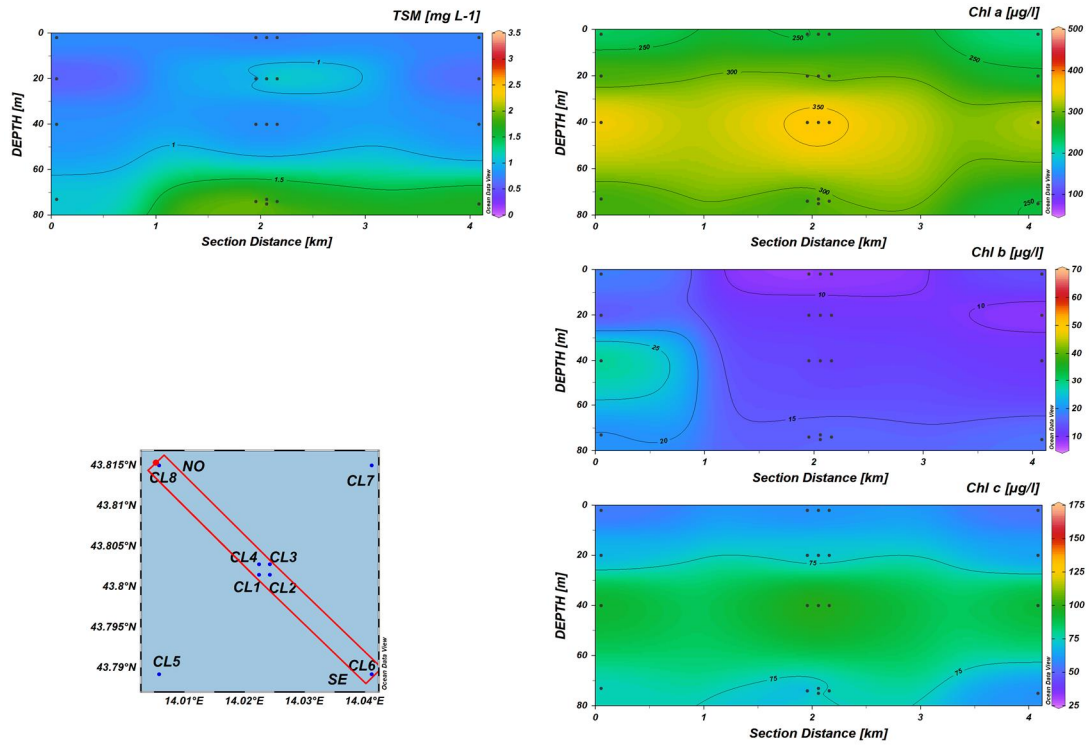


Fig. 3.13 - Sezioni NO-SE delle stazioni CL8, CL4, CL1, CL3, CL2 e CL6 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l⁻¹, clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l⁻¹. **Marzo 2022.**

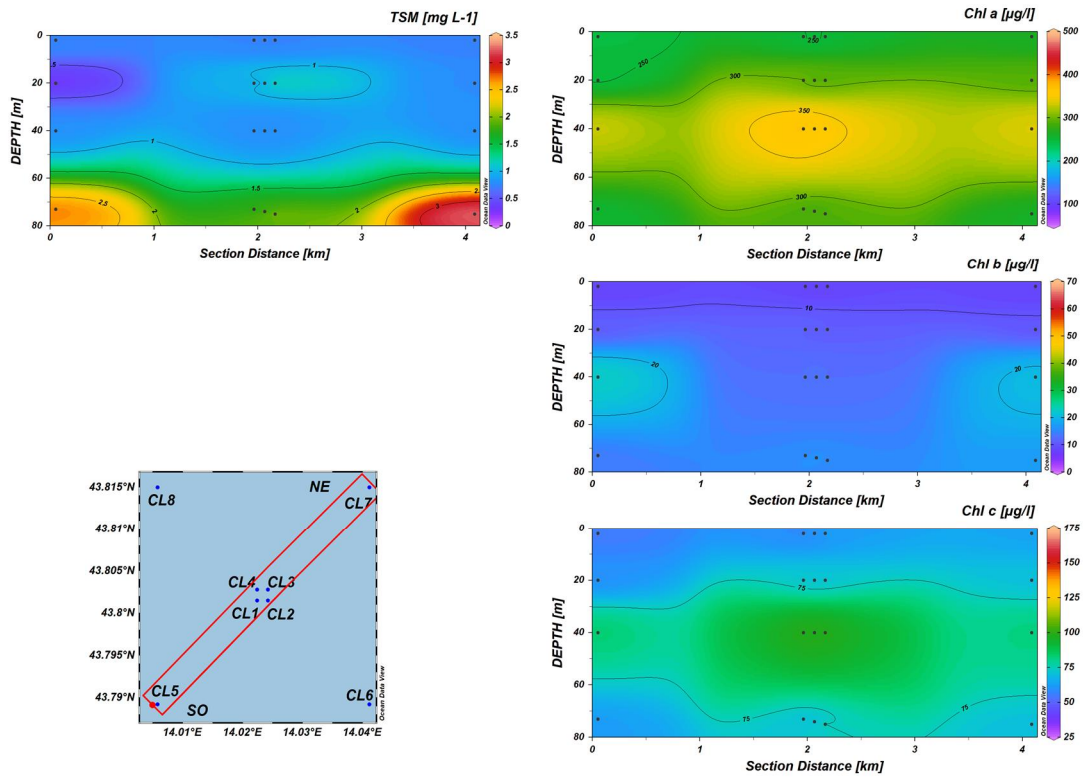


Fig. 3.14 - Sezioni SO-NE delle stazioni CL5, CL1, CL2, CL4, CL3 e CL7 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l^{-1} , clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l^{-1} . **Marzo 2022.**

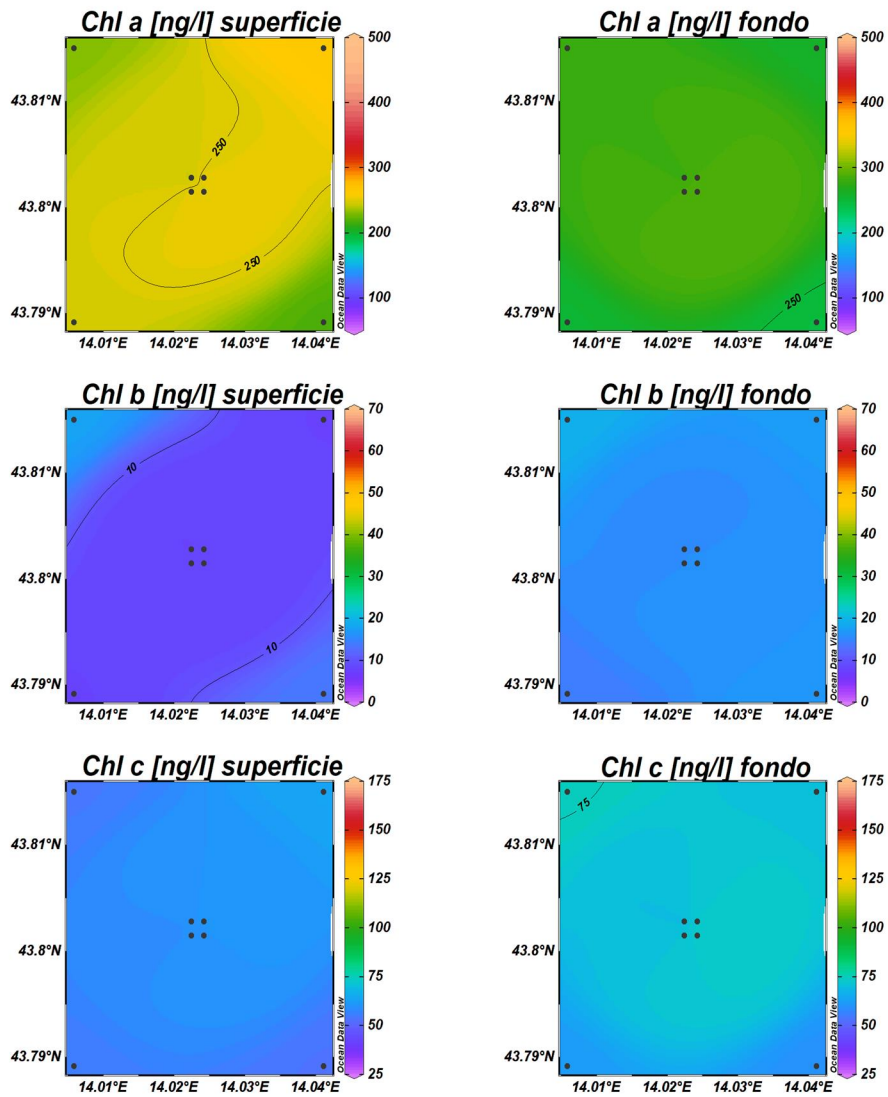


Fig. 3.15 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b) e clorofilla c (Chl c) espresse in ng l^{-1} . **Marzo 2022.**

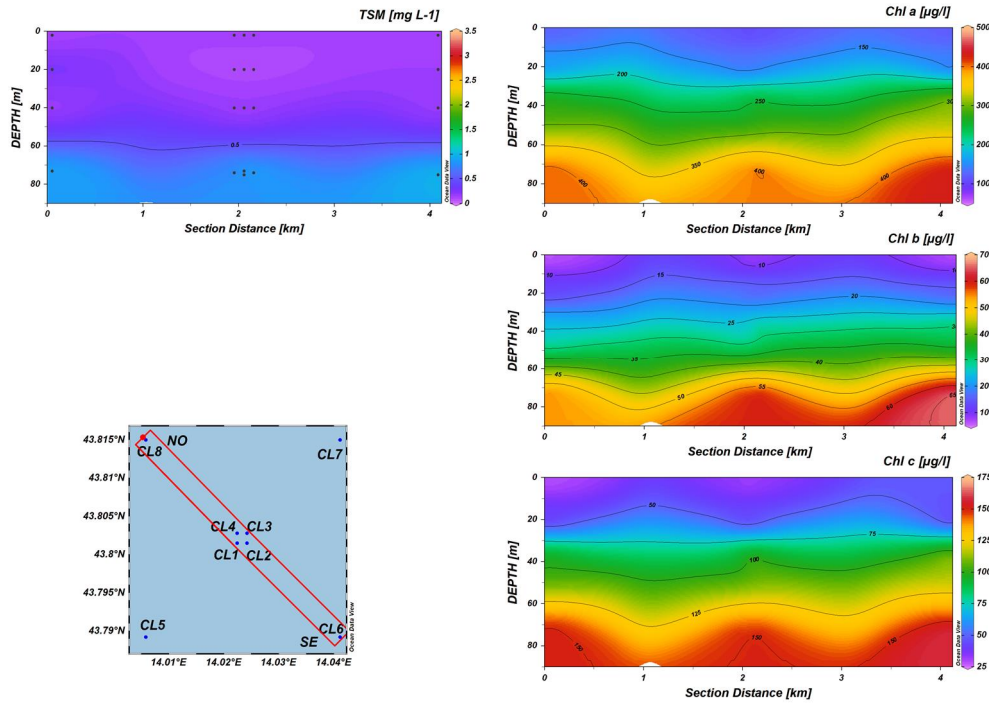


Fig. 3.16 - Sezioni NO-SE delle stazioni CL8, CL4, CL1, CL3, CL2 e CL6 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l^{-1} , clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l^{-1} . **Maggio 2022.**

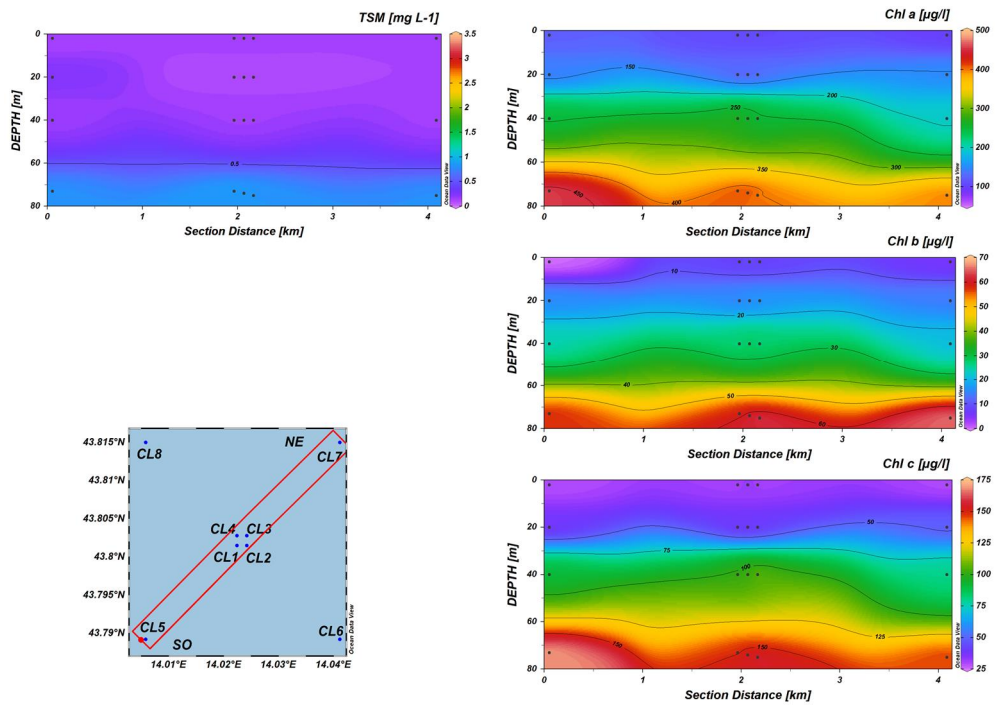


Fig. 3.17 - Sezioni SO-NE delle stazioni CL5, CL1, CL2, CL4, CL3 e CL7 rappresentanti le concentrazioni di particolato sospeso (TSM) espresso in mg l^{-1} , clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b), clorofilla c (Chl c), espresse in ng l^{-1} . **Maggio 2022.**

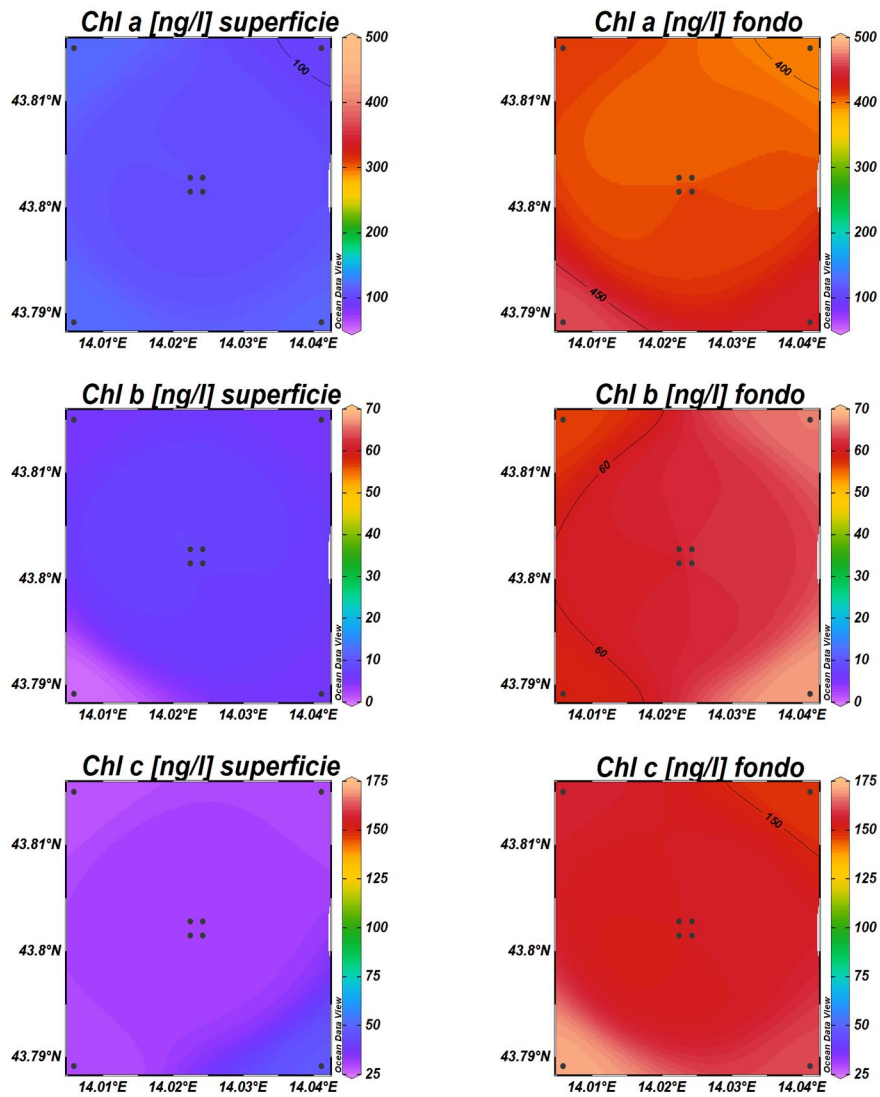


Fig. 3. 18 - Mappe areali in superficie e al fondo rappresentanti le concentrazioni di clorofilla a (Chl a), clorofilla b (Chl b) e clorofilla c (Chl c) espresse in ng l^{-1} . **Maggio 2022.**



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 nel 1° semestre del 2022 sono riportati nelle Tab. 3-I.

In entrambe le campagne di monitoraggio 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 2022** hanno presentato concentrazioni piuttosto contenute in tutti i campioni analizzati. Sia nelle stazioni situate a 100 m dalla piattaforma che nei controlli sono state osservate concentrazioni di IPA al di sotto del limite rilevabilità. Quando quantificabili, in CL1-CL4 i valori sono variati tra 0,00065 e 0,00182 µg/L per una media pari a 0,00091±0,0004 µg/L. Le stazioni più lontane, invece hanno presentato concentrazioni nel complesso leggermente più elevate ossia comprese tra 0,00061 e 0,0049 µg/L, per un valore medio di 0,00119±0,0011 µg/L.

In **maggio 2022**, invece, tali composti sono risultati non quantificabili in tutti i campioni con l'unica eccezione della quota superficiale di CL5, dove è stata misurata una concentrazione di 0,00148 µg/L.

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

A **marzo 2022** sia il **benzene** che il **toluene** sono risultati al di sotto dei rispettivi limiti di rilevabilità analitici in tutti i campioni. Anche il **etilbenzene** ha presentato concentrazioni non quantificabili (<0,01 µg/L) in diversi campioni, sia nelle stazioni più vicine alla piattaforma che nei controlli. In tutti gli altri casi sono state misurate comunque concentrazioni piuttosto contenute, ossia comprese nei range 0,0103-0,131 µg/L e 0,011-0,016 µg/L per CL1-CL4 e CL5-CL8, rispettivamente. Un valore medio pari a 0,036±0,038 µg/L ha caratterizzato le stazioni situate a 100 m dalla piattaforma, mentre una media pari a 0,014±0,002 µg/L ha caratterizzato i controlli. Per CL1-CL4, le concentrazioni di **stirene** sono variate da un minimo di 0,055 µg/L (CL3, superficie) ad un massimo di 0,152 µg/L (CL1, 20 m) per una media pari a 0,076±0,025 µg/L. Nei controlli, invece, i valori sono risultati nel complesso leggermente più contenuti e compresi nel range 0,034-0,056 µg/L per una media pari a 0,043±0,006 µg/L. Infine le concentrazioni di **xilene** sono variate tra 0,022 e 0,500 µg/L per le stazioni CL1-CL4 e tra 0,023 e 0,052 µg/L per quanto riguarda il gruppo dei controlli. I valori medi sono risultati pari a 0,109±0,143 e 0,033±0,009 µg/L per CL1-CL4 e CL5-CL8, rispettivamente. Se si esclude



il massimo assoluto rilevato in CL1 a 20 m di profondità (0,500 µg/L), le stazioni situate nei pressi della piattaforme presentano concentrazioni comparabili a quelle misurate nei controlli.

A **maggio 2022**, **stirene**, **toluene** e **xilene** sono risultati al di sotto dei rispettivi limiti di rilevabilità analitici in quasi tutti i campioni. Quando quantificabili, anche il **benzene** e **lœtilbenzene** hanno presentato concentrazioni molto contenute. Per quanto riguarda il primo analita, i valori sono variati tra 0,010 µg/L (CL1, 40 m) e 0,012 µg/L (CL4, fondo), mentre per lœtilbenzene sono state misurate concentrazioni nell'intervallo 0,011-0,048 µg/L (media 0,023±0,011 µg/L) in prossimità della piattaforma e nell'intervallo 0,012-0,047 µg/L (media 0,027±0,018 µg/L) nei controlli.

Tab. 3- I - Concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) di Idrocarburi Totali, IA e IPA misurate nei survey condotti a marzo e maggio 2022.

Stazione	Marzo 2022			Maggio 2022		
	Idrocarburi Totali (n-esano)	IA (C10-C32)	IPA (16 IPA)	Idrocarburi Totali (n-esano)	IA (C10-C32)	IPA (16 IPA)
CL1 Sup	<31	<23	0,00152	<31	<23	<0,0028
CL1 20 m	<31	<23	0,00069	<31	<23	<0,0028
CL1 40 m	<31	<23	0,00089	<31	<23	<0,0028
CL1 Fondo	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
CL2 Sup	<31	<23	0,00081	<31	<23	<0,0028
CL2 20 m	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
CL2 40 m	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
CL2 Fondo	<31	<23	0,00085	<31	<23	<0,0028
CL3 Sup	<31	<23	0,00086	<31	<23	<0,0028
CL3 20 m	<31	<23	0,00082	<31	<23	<0,0028
CL3 40 m	<31	<23	0,00065	<31	<23	<0,0028
CL3 Fondo	<31	<23	0,00182	<31	<23	<0,0028
CL4 Sup	<31	<23	0,00068	<31	<23	<0,0028
CL4 20 m	<31	<23	0,00069	<31	<23	<0,0028
CL4 40 m	<31	<23	0,00069	<31	<23	<0,0028
CL4 Fondo	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
CL5 Sup	<31	<23	<0,0028	<31	<23	0,00148
CL5 20 m	<31	<23	0,00094	<31	<23	<0,0028
CL5 40 m	<31	<23	0,00079	<31	<23	<0,0028
CL5 Fondo	<31	<23	0,00090	<31	<23	<0,0028
CL6 Sup	<31	<23	0,00080	<31	<23	<0,0028
CL6 20 m	<31	<23	0,00082	<31	<23	<0,0028
CL6 40 m	<31	<23	0,00074	<31	<23	<0,0028
CL6 Fondo	<31	<23	0,00067	<31	<23	<0,0028
CL7 Sup	<31	<23	0,00113	<31	<23	<0,0028
CL7 20 m	<31	<23	0,00107	<31	<23	<0,0028
CL7 40 m	<31	<23	0,00104	<31	<23	<0,0028
CL7 Fondo	<31	<23	0,00100	<31	<23	<0,0028
CL8 Sup	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
CL8 20 m	<31	<23	<0,0028	<31	<23	<0,0028
CL8 40 m	<31	<23	0,00061	<31	<23	<0,0028
CL8 Fondo	<31	<23	0,00490	<31	<23	<0,0028

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

Stazione	Marzo 2022					Maggio 2022				
	Benzene	Etilbenzene	Stirene	Toluene	Xilene	Benzene	Etilbenzene	Stirene	Toluene	Xilene
CL1 Sup	<0,010	0,0127	0,082	<0,050	0,033	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL1 20 m	<0,010	0,131	0,152	<0,050	0,5	0,0119	0,0303	<0,010	<0,050	0,024
CL1 40 m	<0,010	0,042	0,092	<0,050	0,15	0,0101	0,0180	<0,010	<0,050	<0,020
CL1 Fondo	<0,010	0,071	0,096	<0,050	0,27	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL2 Sup	<0,010	<0,010	0,059	<0,050	0,023	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL2 20 m	<0,010	<0,010	0,067	<0,050	0,022	<0,010	0,0211	<0,010	<0,050	<0,020
CL2 40 m	<0,010	0,0137	0,075	<0,050	0,036	<0,010	0,0193	<0,010	<0,050	<0,020
CL2 Fondo	<0,010	<0,010	0,061	<0,050	<0,020	<0,010	0,0174	<0,010	<0,050	<0,020
CL3 Sup	<0,010	<0,010	0,055	<0,050	<0,020	<0,010	0,0114	<0,010	<0,050	<0,020
CL3 20 m	<0,010	0,0267	0,1	<0,050	0,089	0,0112	0,0292	<0,010	<0,050	0,025
CL3 40 m	<0,010	0,0128	0,084	<0,050	0,034	<0,010	0,048	<0,010	<0,050	0,034
CL3 Fondo	<0,010	<0,010	0,066	<0,050	<0,020	0,0110	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL4 Sup	<0,010	0,0157	0,059	<0,050	0,038	<0,010	<0,010	0,0115	<0,050	<0,020
CL4 20 m	<0,010	<0,010	0,056	<0,050	<0,020	0,0114	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL4 40 m	<0,010	0,0103	0,055	<0,050	0,025	0,0102	0,0130	<0,010	<0,050	<0,020
CL4 Fondo	<0,010	0,0269	0,064	<0,050	0,093	0,0120	0,0194	<0,010	<0,050	<0,020
CL5 Sup	<0,010	<0,010	0,035	<0,050	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL5 20 m	<0,010	<0,010	0,042	<0,050	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL5 40 m	<0,010	0,0162	0,051	<0,050	0,052	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL5 Fondo	<0,010	0,0114	0,045	<0,050	0,035	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL6 Sup	<0,010	<0,010	0,037	<0,050	0,025	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL6 20 m	<0,010	<0,010	0,034	<0,050	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL6 40 m	<0,010	<0,010	0,049	<0,050	0,03	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL6 Fondo	<0,010	<0,010	0,037	<0,050	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL7 Sup	<0,010	0,0133	0,049	<0,050	0,043	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL7 20 m	<0,010	<0,010	0,036	<0,050	0,029	<0,010	0,0225	<0,010	<0,050	0,021
CL7 40 m	<0,010	<0,010	0,043	<0,050	0,023	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL7 Fondo	<0,010	<0,010	0,043	<0,050	0,027	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL8 Sup	<0,010	<0,010	0,039	<0,050	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL8 20 m	<0,010	<0,010	0,044	<0,050	0,032	<0,010	<0,010	<0,010	<0,050	<0,020
CL8 40 m	<0,010	<0,010	0,046	<0,050	0,027	<0,010	0,0116	<0,010	<0,050	<0,020
CL8 Fondo	<0,010	<0,010	0,056	<0,050	0,039	<0,010	0,047	<0,010	<0,050	0,044

3.1.5. GLICOLE ETILENICO

Il **Glicole Etilenico** è sempre risultato inferiore al limite di rilevabilità strumentale in tutti i campioni e in occasione di 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
CL1 sup	< 2,2	< 2,2
CL1 20 m	< 2,2	< 2,2
CL1 40 m	< 2,2	< 2,2
CL1 fondo	< 2,2	< 2,2
CL2 sup	< 2,2	< 2,2
CL2 20 m	< 2,2	< 2,2
CL2 40 m	< 2,2	< 2,2
CL2 fondo	< 2,2	< 2,2
CL3 sup	< 2,2	< 2,2
CL3 20 m	< 2,2	< 2,2
CL3 40 m	< 2,2	< 2,2
CL3 fondo	< 2,2	< 2,2
CL4 sup	< 2,2	< 2,2
CL4 20 m	< 2,2	< 2,2
CL4 40 m	< 2,2	< 2,2
CL4 fondo	< 2,2	< 2,2
CL5 sup	< 2,2	< 2,2
CL5 20 m	< 2,2	< 2,2
CL5 40 m	< 2,2	< 2,2
CL5 fondo	< 2,2	< 2,2
CL6 sup	< 2,2	< 2,2
CL6 20 m	< 2,2	< 2,2
CL6 40 m	< 2,2	< 2,2
CL6 fondo	< 2,2	< 2,2
CL7 sup	< 2,2	< 2,2
CL7 20 m	< 2,2	< 2,2
CL7 40 m	< 2,2	< 2,2
CL7 fondo	< 2,2	< 2,2
CL8 sup	< 2,2	< 2,2
CL8 20 m	< 2,2	< 2,2
CL8 40 m	< 2,2	< 2,2
CL8 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 2022** gli elementi al di sotto del LR risultano essere **cadmio** (con le uniche eccezioni di CL1 a 40 m e fondo e di CL8 a 40 m), **romo** (a parte CL4 a 40 m e CL6 al fondo), **ferro** e **nicel**.



Lo **alluminio** ha presentato range di concentrazione pari a 2,9-180 $\mu\text{g/L}$ e <0,20-20 $\mu\text{g/L}$ per le stazioni CL1-CL4 e CL5-CL8, rispettivamente. Se si escludono i due massimi misurati in CL4 in superficie (180 $\mu\text{g/L}$) e a 40 m di profondità (68 $\mu\text{g/L}$), la concentrazione media ottenuta è pari a $10,73 \pm 8,90 \mu\text{g/L}$ per le stazioni nei pressi della piattaforma. Nei controlli, invece, il valore medio ottenuto è $6,21 \pm 5,13 \mu\text{g/L}$. In entrambi i casi, le elevate deviazioni standard indicano una ampia variabilità dei valori misurati. Non si osserva alcun gradiente con l'aumentare della profondità.

Lo **arsenico** ha presentato una certa omogeneità geografica dal momento che valori comparabili hanno caratterizzato le stazioni vicine alla piattaforma (CL1-CL4) e i controlli (CL5-CL8). Per CL1-CL4, infatti, il range misurato è 1,7-2,2 $\mu\text{g/L}$ con una media di $1,83 \pm 0,13 \mu\text{g/L}$. Similmente, in CL5-CL8 le concentrazioni sono variate tra 1,5 e 1,9 $\mu\text{g/L}$ per una media di $1,76 \pm 0,13 \mu\text{g/L}$.

Come per l'arsenico, anche il **bario** è risultato piuttosto omogeneo nei due gruppi di stazioni sebbene i controlli abbiano presentato nel complesso valori leggermente inferiori. Il range in CL1-CL4 è pari a 8,5-13 $\mu\text{g/L}$ (media $10,06 \pm 1,35 \mu\text{g/L}$) mentre nei controlli i valori sono variati da un minimo di 7,3 $\mu\text{g/L}$ ad un massimo di 11 $\mu\text{g/L}$ (media $8,98 \pm 1,17 \mu\text{g/L}$).

Per quanto riguarda il **mercurio**, concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità hanno caratterizzato maggiormente le stazioni nei pressi della piattaforma. In 8 campioni su 16 totali, infatti, questo elemento è risultato non quantificabile per CL1-CL4 mentre nei controlli (CL5-CL8) il rapporto scendeva a 5 su 16. Quando quantificabile, i valori di questo metallo sono variati tra 0,06 e 0,23 $\mu\text{g/L}$ in CL1-CL4 per una media di $0,130 \pm 0,051 \mu\text{g/L}$, e tra 0,05 e 0,19 $\mu\text{g/L}$ per CL5-CL8 per una media di $0,094 \pm 0,048 \mu\text{g/L}$. Non si osserva un evidente gradiente di concentrazione con l'aumentare della profondità.

Il **piombo** ha presentato concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità in diversi campioni, sia nei pressi della piattaforma che nei controlli. In entrambi questi due gruppi di stazioni, inoltre, sono stati misurati valori piuttosto contenuti e nel complesso comparabili. Se si esclude il massimo assoluto (1,8 $\mu\text{g/L}$ in CL4 a 40 m), un range pari a 0,18-0,76 $\mu\text{g/L}$ ha caratterizzato CL1-CL4 (media $0,39 \pm 0,19 \mu\text{g/L}$) mentre nei controlli le concentrazioni sono variate tra 0,11 e 0,49 $\mu\text{g/L}$ (media $0,28 \pm 0,15 \mu\text{g/L}$).

Le concentrazioni di **rame** rilevate a marzo sono considerabili piuttosto contenute sia nelle



stazioni situate a 100 m dalla piattaforma che nei controlli. In CL1-CL4, infatti, il range osservato è pari a 0,45-2,80 µg/L per una media di $0,85 \pm 0,56$ µg/L, mentre in CL5-CL8 le concentrazioni sono variate tra 0,28 e 0,60 µg/L per una media di $0,43 \pm 0,08$ µg/L. Escludendo i due massimi isolati misurati in CL3 a 20 m di profondità (1,2 µg/L) e in CL4 a 40 m (2,8 µg/L), i due gruppi di stazioni presentano concentrazioni nel complesso comparabili ($0,68 \pm 0,17$ µg/L in CL1-CL4 e $0,43 \pm 0,08$ µg/L in CL5-CL8).

Per quanto riguarda il **vanadio**, è stata osservata una certa omogeneità geografica dal momento che valori comparabili hanno caratterizzato le stazioni situate nei pressi della piattaforma e i controlli. I range di concentrazione sono risultati essere pari a 1,6-2,1 e 1,6-2 µg/L in CL1-CL4 e in CL5-CL8, rispettivamente, per valori medi pari a $1,83 \pm 0,15$ e $1,78 \pm 0,12$ µg/L.

Concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità sono state osservate per lo **zinco** sia nelle stazioni vicine alla piattaforma sia nei controlli. Quando quantificabili, tali valori hanno presentato una notevole variabilità anche tra quote della stessa stazione. Ad esempio il massimo assoluto (210 µg/L) è stato misurato in CL4 a 40 m di profondità. Nelle altre quote di questa stazione, però, le concentrazioni di questo metallo non hanno superato i 9,6 µg/L, risultando molto più contenute rispetto a quelle della stazione di controllo CL7 (56 µg/L in superficie, 61 µg/L a 20 m, 22 µg/L a 40 m e $<0,10$ µg/L al fondo). Ad ogni modo, in CL1-CL4 i valori, quando quantificabili, sono variati tra 1,1 e 210 µg/L mentre in CL5-CL8 tra 0,35 e 61 µg/L. Le concentrazioni medie hanno presentato elevate deviazioni standard a causa della notevole variabilità tra campioni: $27,84 \pm 61,03$ µg/L e $25,69 \pm 24,04$ µg/L in CL1-CL4 e CL5-CL8, rispettivamente.

Similmente allo zinco, anche il **lantanio** ha presentato una notevole variabilità dei valori tra stazioni e quote. Concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità analitico sono state misurate sia in CL1-CL4 che in CL5-CL8. Ciononostante, quando quantificabili, i valori misurati nelle stazioni vicine alla piattaforma sono risultati nel complesso più elevati (0,13-41 µg/L, media $13,37 \pm 15,02$ µg/L) rispetto ai controlli (0,51-8,9 µg/L, media $3,63 \pm 3,70$ µg/L). Anche in questo caso le elevate deviazioni standard sono dovute all'elevata variabilità tra campioni.

Infine, il **silicio** ha presentato una buona omogeneità geografica dal momento che i range osservati sono pari a 0,10-0,16 mg/L e 0,11-0,16 mg/L per CL1-CL4 e CL5-CL8,



rispettivamente. In questi due gruppi di stazioni sono state misurate le seguenti concentrazioni medie: $0,12 \pm 0,02$ e $0,11 \pm 0,01$ mg/L. Non si osserva alcun gradiente di concentrazione con l'aumentare della profondità.

In tutta l'area investigata, a **maggio 2022** i metalli al di sotto dei rispettivi LR risultano essere **cadmio** (con l'unica eccezione di CL7, fondo), **piombo** (a parte CL5 a 40 m e CL6 in superficie), **zinco** (eccetto che in CL5 a 40 m) e **indio**.

L'**alluminio** ha presentato concentrazioni generalmente inferiori al limite di rilevanza analitica e qualche picco isolato ha caratterizzato sia le stazioni vicine alla piattaforma che i controlli. In CL1-CL4, infatti, valori quantificabili sono stati misurati solamente in 4 campioni su 16 (intervallo 4,59-15,90 $\mu\text{g/L}$, media $8,50 \pm 5,04$ $\mu\text{g/L}$). Similmente, in CL5-CL8 solo 5 campioni hanno presentato concentrazioni rilevabili, ossia comprese tra 1,07 e 32,8 $\mu\text{g/L}$, per una media di $14,21 \pm 11,60$ $\mu\text{g/L}$.

Anche in maggio l'**arsenico** ha presentato una certa omogeneità geografica dal momento che valori comparabili hanno caratterizzato le stazioni vicine alla piattaforma (CL1-CL4) e i controlli (CL5-CL8). Per CL1-CL4, infatti, il range misurato è 1,48-1,86 $\mu\text{g/L}$ per una media di $1,63 \pm 0,12$ $\mu\text{g/L}$. Similmente, in CL5-CL8 le concentrazioni sono variate tra 1,28 e 1,89 $\mu\text{g/L}$ per una media di $1,67 \pm 0,19$ $\mu\text{g/L}$.

Come per l'arsenico, anche il **bario** è risultato piuttosto omogeneo nei due gruppi di stazioni sebbene i controlli abbiano presentato nel complesso valori leggermente superiori. Il range in CL1-CL4 è pari a 7,9-10,6 $\mu\text{g/L}$ (media $9,09 \pm 0,75$ $\mu\text{g/L}$) mentre nei controlli i valori sono variati da un minimo di 8 $\mu\text{g/L}$ ad un massimo di 12,9 $\mu\text{g/L}$ (media $10,31 \pm 1,33$ $\mu\text{g/L}$).

Sebbene quantificabile in tutti i campioni, il **romo** ha presentato concentrazioni molto contenute sia in prossimità della piattaforma che nei controlli. In CL1-CL4, infatti, è stato misurato l'intervallo di valori 0,135-0,316 $\mu\text{g/L}$, per una media di $0,232 \pm 0,051$ $\mu\text{g/L}$, mentre in CL5-CL8 le concentrazioni sono variate tra 0,167 e 0,341 $\mu\text{g/L}$ per una media di $0,243 \pm 0,044$ $\mu\text{g/L}$.

Diversamente da quanto osservato in marzo, nella campagna di maggio il **ferro** ha presentato valori quantificabili sia nei campioni provenienti dalle stazioni vicine alla piattaforma sia in quelli provenienti dai controlli. In CL1-CL4, l'intervallo di concentrazione pari a 53,4-66 $\mu\text{g/L}$ (media $59,8 \pm 3,9$ $\mu\text{g/L}$) è risultato comparabile a quello



di CL5-CL8, quest'ultimo pari a 57-68 $\mu\text{g/L}$ (media $61,6 \pm 3,2 \mu\text{g/L}$).

Il **mercurio** ha presentato concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità analitico nella maggior parte dei campioni. Quando quantificabili, i valori di questo metallo sono variati tra 0,055 e 0,175 $\mu\text{g/L}$ (media $0,111 \pm 0,055 \mu\text{g/L}$) in CL1-CL4 e tra 0,072 e 0,182 $\mu\text{g/L}$ (media $0,127 \pm 0,078 \mu\text{g/L}$) nei controlli.

Diversamente da quanto osservato in marzo, nella campagna di maggio il **nichel** ha presentato valori quantificabili sia nei campioni provenienti dalle stazioni vicine alla piattaforma sia in quelli provenienti dai controlli. In ogni caso, tali concentrazioni sono risultate sempre molto contenute e fortemente comparabili tra i due gruppi di stazioni. L'intervallo di valori per CL1-CL4 è risultato infatti pari 1,63-2,7 $\mu\text{g/L}$ (media $2,162 \pm 0,259 \mu\text{g/L}$), ossia comparabile con quello ascrivibile a CL5-CL8 (1,81-2,79 $\mu\text{g/L}$, media $2,299 \pm 0,286 \mu\text{g/L}$).

Anche per quanto riguarda il **rame** si riportano concentrazioni quantificabili e contenute in tutti i campioni di maggio. Gli intervalli di valori sono risultati piuttosto simili tra i due gruppi di stazioni: 0,49-1,26 e 0,43-1,66 $\mu\text{g/L}$ per CL1-CL4 e CL5-CL8, rispettivamente.

Il **vanadio** ha presentato concentrazioni leggermente più elevate nei controlli rispetto a quanto misurato vicino alla piattaforma. I range di concentrazione sono risultati essere infatti pari a 1,98-3,98 e 2,30-4,37 $\mu\text{g/L}$ in CL1-CL4 e in CL5-CL8, rispettivamente, per valori medi pari a $2,98 \pm 0,54$ e $3,67 \pm 0,54 \mu\text{g/L}$.

Infine, il **silicio** ha presentato una certa omogeneità geografica dal momento che i range osservati sono pari a 0,04-0,23 mg/L e 0,05-0,30 mg/L per CL1-CL4 e CL5-CL8, rispettivamente. In questi due gruppi di stazioni sono state misurate le seguenti concentrazioni medie: $0,11 \pm 0,07$ e $0,14 \pm 0,07 \text{mg/L}$. Concentrazioni leggermente più elevate caratterizzano le quote di fondo sia in prossimità della piattaforma che nei controlli.

Tab. 3- IVII - 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
CL1 sup	8,2	1,7	8,6	<0,10	<0,10	<5,0	0,10	<0,10	0,22	0,57	1,6	6,4	41	0,13
CL1 20 m	18	1,9	11	<0,10	<0,10	<5,0	0,23	<0,10	0,76	0,97	2,0	33	3,6	0,11
CL1 40 m	6,1	1,8	9,7	0,11	<0,10	<5,0	0,06	<0,10	0,68	1,0	1,7	1,1	13	0,12
CL1 fondo	2,9	2,2	13	0,13	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,52	2,0	<0,10	<0,10	0,13
CL2 sup	6,6	1,9	9,0	<0,10	<0,10	<5,0	0,15	<0,10	0,34	0,62	1,8	13	2,7	0,13
CL2 20 m	7,5	1,9	10	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,50	1,8	<0,10	2,4	0,11
CL2 40 m	6,2	2,0	10	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,45	2,0	<0,10	<0,10	0,10
CL2 fondo	33	1,8	10	<0,10	<0,10	<5,0	0,14	<0,10	0,41	0,77	1,9	10	29	0,12
CL3 sup	4,3	1,8	9,5	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	0,28	0,78	1,7	11	5,9	0,11
CL3 20 m	15	1,8	13	<0,10	<0,10	<5,0	0,09	<0,10	0,38	1,2	2,1	5,6	31	0,13
CL3 40 m	7,7	1,7	9,6	<0,10	<0,10	<5,0	0,14	<0,10	0,47	0,69	1,6	4,9	0,99	0,11
CL3 fondo	4,0	1,7	9,2	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,50	1,7	<0,10	0,13	0,12
CL4 sup	180	1,8	8,5	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	0,25	0,62	1,8	1,6	8,8	0,16
CL4 20 m	5,7	1,7	8,9	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	0,18	0,82	1,8	<0,10	2,8	0,14
CL4 40 m	68	1,8	11	<0,10	0,25	<5,0	0,13	<0,10	1,8	2,8	1,8	210	40	0,11
CL4 fondo	25	1,8	10	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	0,30	0,73	1,9	9,6	5,8	0,14
CL5 sup	6,2	1,9	9,7	<0,10	<0,10	<5,0	0,05	<0,10	<0,10	0,42	1,8	<0,10	<0,10	0,12
CL5 20 m	3,4	1,7	7,5	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,41	1,7	<0,10	<0,10	0,13
CL5 40 m	0,80	1,9	8,3	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	0,11	0,45	2,0	<0,10	<0,10	0,16
CL5 fondo	0,72	1,9	8,3	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,38	1,8	<0,10	<0,10	0,14
CL6 sup	2,4	1,7	7,6	<0,10	<0,10	<5,0	0,06	<0,10	<0,10	0,33	1,9	0,35	<0,10	0,12
CL6 20 m	5,9	1,7	7,7	<0,10	<0,10	<5,0	0,07	<0,10	<0,10	0,40	1,7	<0,10	<0,10	0,14
CL6 40 m	1,8	1,6	7,3	<0,10	<0,10	<5,0	0,05	<0,10	<0,10	0,36	1,9	<0,10	<0,10	0,15
CL6 fondo	11	1,7	8,7	<0,10	0,52	<5,0	0,07	<0,10	0,49	0,28	1,6	12	3,3	0,12
CL7 sup	7,7	1,7	11	<0,10	<0,10	<5,0	0,19	<0,10	0,45	0,50	1,7	56	<0,10	0,14
CL7 20 m	9,2	1,8	9,5	<0,10	<0,10	<5,0	0,15	<0,10	0,33	0,54	1,8	61	1,8	0,14
CL7 40 m	3,6	1,5	9,1	<0,10	<0,10	<5,0	0,12	<0,10	0,11	0,44	1,8	22	<0,10	0,13
CL7 fondo	<0,20	1,8	9,0	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,42	1,9	<0,10	<0,10	0,13
CL8 sup	6,9	1,8	10	<0,10	<0,10	<5,0	0,06	<0,10	<0,10	0,42	1,9	5,6	8,9	0,12
CL8 20 m	2,6	1,6	9,0	<0,10	<0,10	<5,0	<0,05	<0,10	<0,10	0,43	1,6	2,3	<0,10	0,12
CL8 40 m	20	1,9	10	0,13	<0,10	<5,0	0,07	<0,10	0,25	0,53	1,7	21	0,51	0,12
CL8 fondo	11	1,9	11	<0,10	<0,10	<5,0	0,14	<0,10	0,19	0,60	1,7	51	<0,10	0,11

Tab. 3- IIIV ó Continuo.

Maggio 2022														
Stazione	Al	As	Ba	Cd	Cr	Fe	Hg	Ni	Pb	Cu	V	Zn	In	Si
CL1 sup	<0,10	1,52	8,7	<0,10	0,172	59	<0,050	2,22	<0,10	1	2,98	<0,10	<0,10	0,056
CL1 20 m	<0,10	1,57	9	<0,10	0,248	63	<0,050	2,28	<0,10	0,65	2,92	<0,10	<0,10	0,051
CL1 40 m	4,59	1,69	9,5	<0,10	0,281	62	<0,050	2,14	<0,10	0,633	2,82	<0,10	<0,10	0,058
CL1 fondo	<0,10	1,68	10,1	<0,10	0,252	60	<0,050	2,18	<0,10	0,93	3,54	<0,10	<0,10	0,23
CL2 sup	<0,10	1,68	9	<0,10	0,237	62	<0,050	1,7	<0,10	0,688	3,98	<0,10	<0,10	0,079
CL2 20 m	<0,10	1,86	7,9	<0,10	0,135	66	<0,050	1,63	<0,10	0,52	3,81	<0,10	<0,10	0,039
CL2 40 m	6,7	1,76	9,1	<0,10	0,2	64	<0,050	2,1	<0,10	0,696	3,46	<0,10	<0,10	0,064
CL2 fondo	<0,10	1,69	10,6	<0,10	0,226	66	<0,050	2,7	<0,10	0,704	3,48	<0,10	<0,10	0,21
CL3 sup	15,9	1,58	9	<0,10	0,274	59	0,055	2,26	<0,10	0,9	2,79	<0,10	<0,10	0,096
CL3 20 m	6,8	1,54	8,4	<0,10	0,269	53,4	<0,050	1,99	<0,10	0,637	3,03	<0,10	<0,10	<0,021
CL3 40 m	<0,10	1,49	9,5	<0,10	0,272	61	0,175	2,11	<0,10	1,26	1,98	<0,10	<0,10	0,09
CL3 fondo	<0,10	1,85	9,6	<0,10	0,145	55	0,083	2,36	<0,10	0,79	2,7	<0,10	<0,10	0,19
CL4 sup	<0,10	1,59	8,5	<0,10	0,261	56	0,077	2,16	<0,10	0,493	2,54	<0,10	<0,10	0,13
CL4 20 m	<0,10	1,48	8,2	<0,10	0,316	59	0,167	2,02	<0,10	0,531	2,47	<0,10	<0,10	0,079
CL4 40 m	<0,10	1,49	8,4	<0,10	0,19	54,9	<0,050	2,3	<0,10	0,673	2,62	<0,10	<0,10	0,1
CL4 fondo	<0,10	1,66	10	<0,10	0,23	57	<0,050	2,44	<0,10	0,522	2,63	<0,10	<0,10	0,22
CL5 sup	<0,10	1,89	9,8	<0,10	0,207	62	<0,050	2,4	<0,10	1,08	3,88	<0,10	<0,10	0,16
CL5 20 m	<0,10	1,85	10,2	<0,10	0,167	60	<0,050	1,81	<0,10	1,03	3,97	<0,10	<0,10	0,096
CL5 40 m	32,8	1,62	12,6	<0,10	0,341	59	0,072	2,65	0,212	1,66	2,3	16,9	<0,10	0,12
CL5 fondo	<0,10	1,58	10,7	<0,10	0,208	57	<0,050	2,24	<0,10	0,599	3,33	<0,10	<0,10	0,25
CL6 sup	9,8	1,73	11,5	<0,10	0,264	59	<0,050	2,79	0,507	0,81	3,82	<0,10	<0,10	0,096
CL6 20 m	<0,10	1,81	9,1	<0,10	0,231	59	<0,050	2,31	<0,10	1	3,81	<0,10	<0,10	0,13
CL6 40 m	<0,10	1,84	9,1	<0,10	0,227	63	<0,050	1,99	<0,10	0,92	3,97	<0,10	<0,10	0,13
CL6 fondo	<0,10	1,84	11,9	<0,10	0,302	63	<0,050	1,85	<0,10	1,05	4,18	<0,10	<0,10	0,19
CL7 sup	<0,10	1,46	10	<0,10	0,266	62	<0,050	2,49	<0,10	0,92	4,37	<0,10	<0,10	0,14
CL7 20 m	13,9	1,77	9,3	<0,10	0,269	68	<0,050	2,48	<0,10	1,01	4,09	<0,10	<0,10	0,077
CL7 40 m	<0,10	1,82	9,8	<0,10	0,258	62	<0,050	2,46	<0,10	0,89	3,96	<0,10	<0,10	0,11
CL7 fondo	<0,10	1,59	10,6	0,144	0,278	61	<0,050	2,62	<0,10	1,06	3,74	<0,10	<0,10	0,24
CL8 sup	<0,10	1,28	9,6	<0,10	0,218	68	0,182	2,2	<0,10	0,9	2,66	<0,10	<0,10	0,051
CL8 20 m	<0,10	1,35	8	<0,10	0,184	64	<0,050	1,98	<0,10	0,428	3,58	<0,10	<0,10	0,068
CL8 40 m	13,5	1,46	9,9	<0,10	0,219	61	<0,050	2,22	<0,10	0,556	3,57	<0,10	<0,10	0,077
CL8 fondo	1,07	1,76	12,9	<0,10	0,244	58	<0,050	2,29	<0,10	0,88	3,41	<0,10	<0,10	0,3

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.

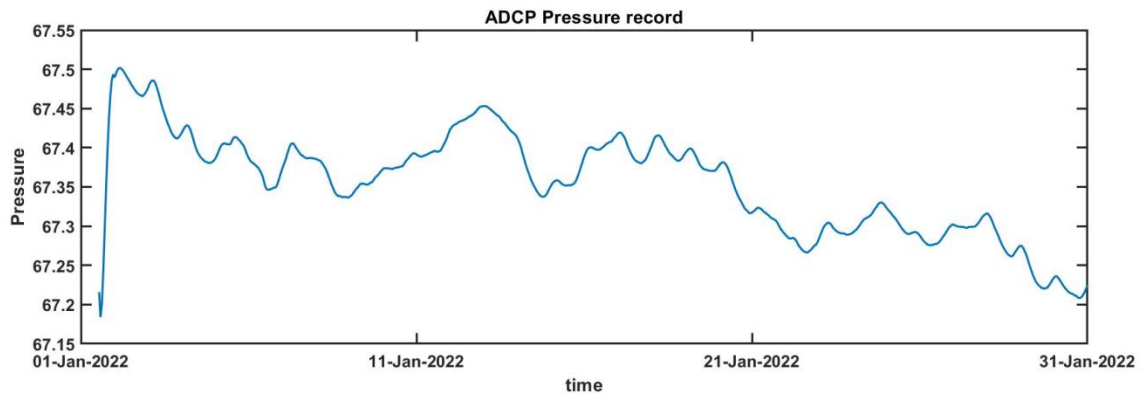


Figura 3.19 - Pressione misurata nel periodo gennaio - febbraio 2022 dal correntometro posizionato presso Clara NW.

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 considerazione, la corrente ha avuto un andamento variabile caratterizzato da oscillazioni tra le direzioni settentrionali e meridionali. Le velocità rilevate mediamente sono inferiori a 0,1 m/s, con alcuni picchi sporadici fino a 0,27 m/s.

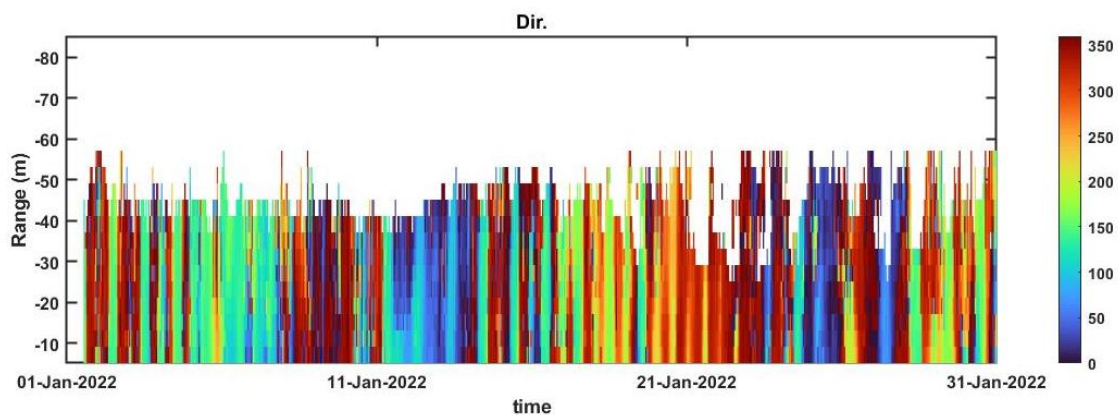


Figura 3.20 - Contour plot della direzione della corrente lungo la colonna d'acqua ottenuto con il correntometro ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.

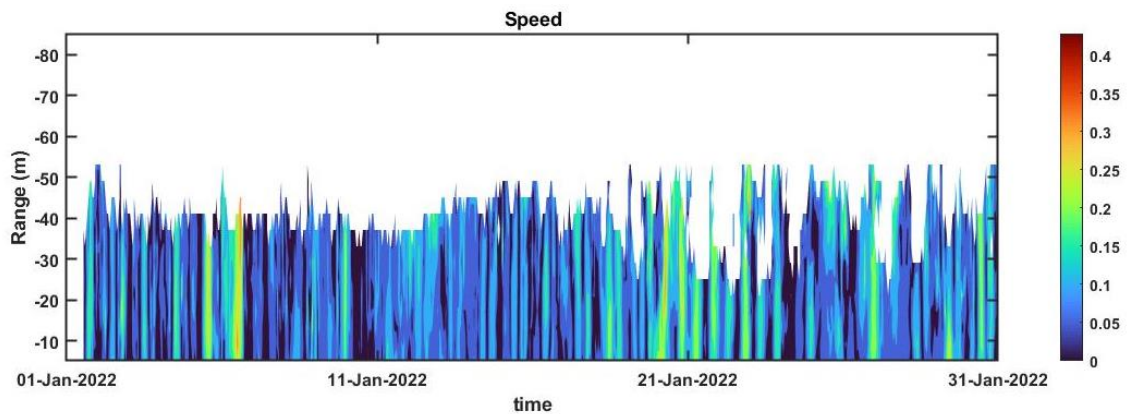


Figura 3.21 - Contour plot della velocità della corrente lungo la colonna d'acqua ottenuto con il correntometro ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.

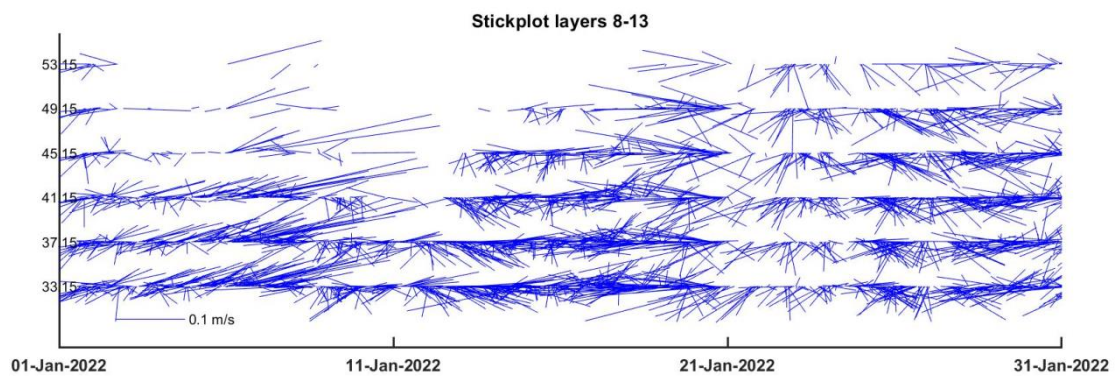
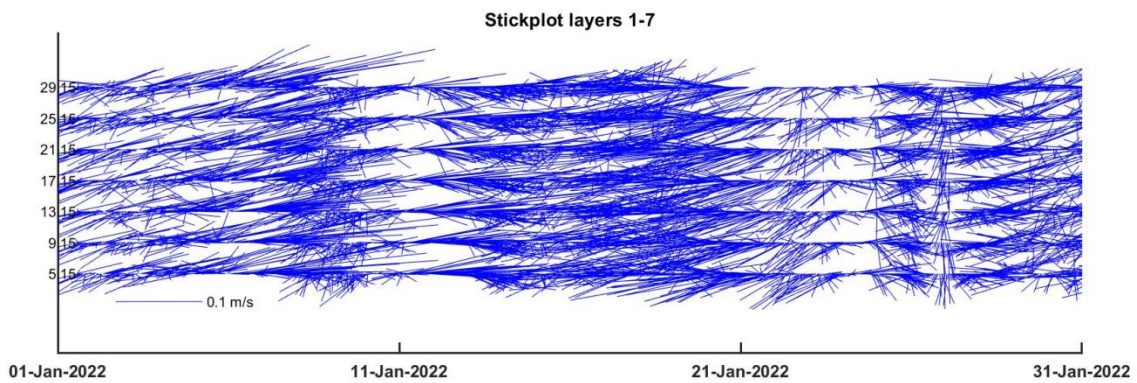


Figura 3.22 - Stickplot delle correnti (medie giornaliere) lungo la colonna d'acqua (dal fondo verso la superficie) ottenuti con il correntometro ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.

L'andamento della temperatura rilevata ha messo in evidenza una diminuzione nei primi

10 giorni di gennaio poiché sono stati registrati valori pari a circa 15 °C che successivamente si sono stabilizzati a circa 13°C.

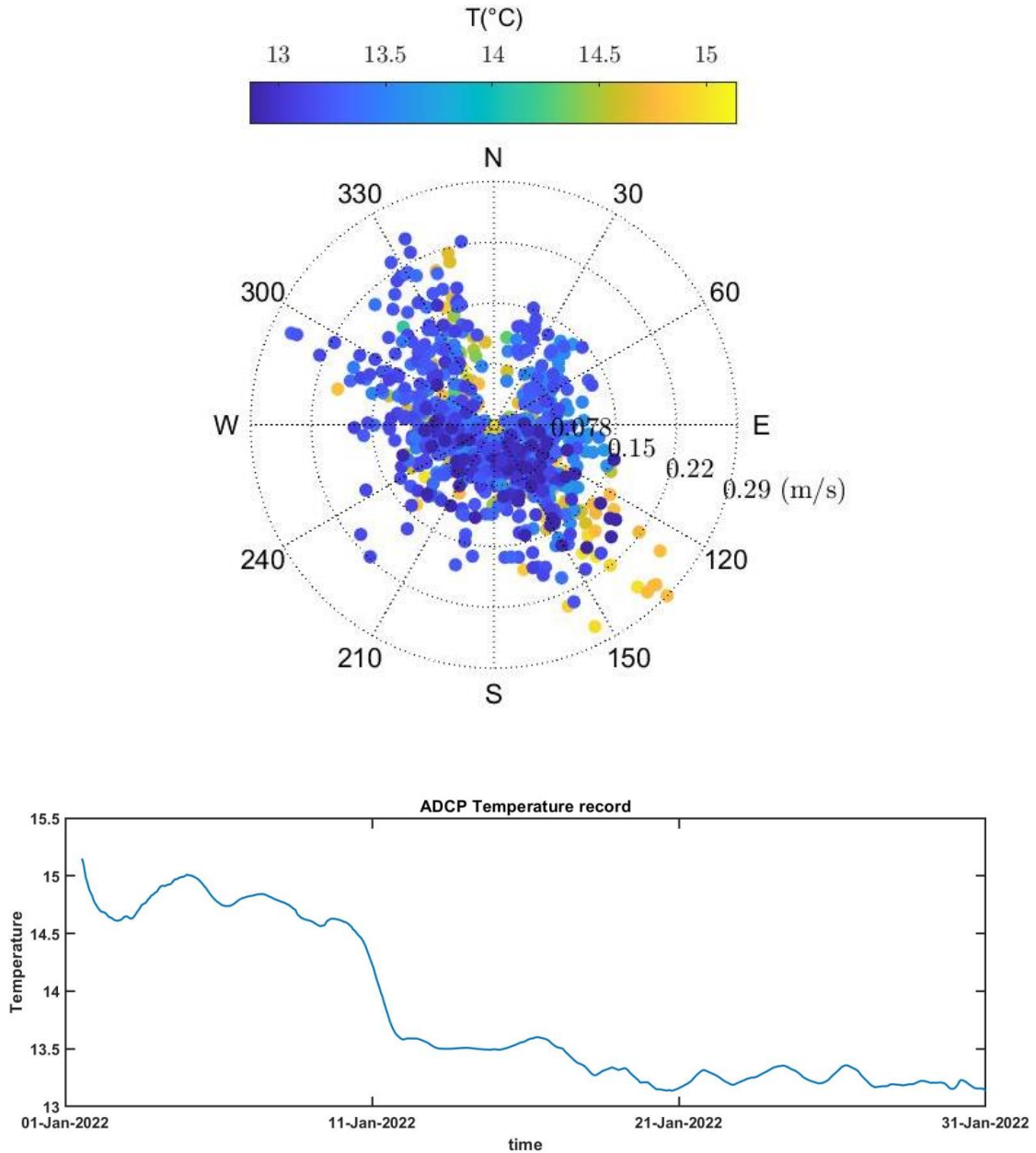


Figura 3.23- Andamento della temperatura registrata in prossimità del fondale dall'ADCP nel periodo gennaio - febbraio 2022.



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). Dai confronti con le distribuzioni degli anni precedenti (non mostrate in questo rapporto) è possibile rilevare un aumento generalizzato della salinità nell'area d'indagine.

Anche le concentrazioni di nutrienti sono rientrate nei range dei valori noti per il bacino (Zavatarelli *et al.*, 1998; Marini *et al.*, 2008) e non sono emerse differenze significative tra le stazioni in prossimità della piattaforma e quelle posizionate a 2000 m di distanza. Tutti i nutrienti hanno presentato generalmente concentrazioni medie contenute. Rispetto agli anni precedenti, le concentrazioni medie di NO_3 e di $\text{Si}(\text{OH})_4$ sono risultate maggiori di quelle misurate nel 1° semestre sia del 2020 che del 2021, mentre risultano inferiori o paragonabili a quelle del 2019. Nel complesso i valori di PO_4 sono paragonabili a quelli delle campagne precedenti mentre NO_2 e NH_4 risultano più contenuti.

Il carico solido sospeso è rientrato nei limiti dei valori riscontrati nei campionamenti precedenti. I valori maggiori sono stati osservati generalmente alle quote di fondo, in particolare nel primo campionamento di marzo, probabilmente a causa di processi di risospensione e trasporto di sedimenti di fondo (Wang e Pinardi, 2002; Wang *et al.*, 2006).

Le concentrazioni medie di Chl *a*, Chl *b* (ascrivibili alle alghe verdi -Prasinophyceae- e alle Euglenophyta) e Chl *c* (ascrivibili alle diatomee) sono risultate comparabili rispetto al 1° semestre 2020 e 2021. Tali valori rientrano nei range precedentemente osservati e noti per il bacino (Zavatarelli *et al.*, 1998) e non sono emerse differenze tra le stazioni in prossimità della piattaforma e quelle posizionate a 2000 m di distanza.

In definitiva, non sono state osservate evidenti alterazioni nei parametri oceanografici e idrochimici da attribuire alle attività di estrazione in corso sulla piattaforma Clara NW, confermando i risultati precedenti.

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. A2) per dettagli inerenti gli aspetti metodologici.

Correntometria ó Le registrazioni effettuate nel 1° semestre 2022 hanno confermato quanto rilevato negli anni precedenti (Spagnolo et al., 2021c), ovvero che l'areale in cui è installata la piattaforma Clara NW è caratterizzato da un regime delle correnti molto variabile in direzione e di intensità generalmente debole (0,1-0,2 m/s).



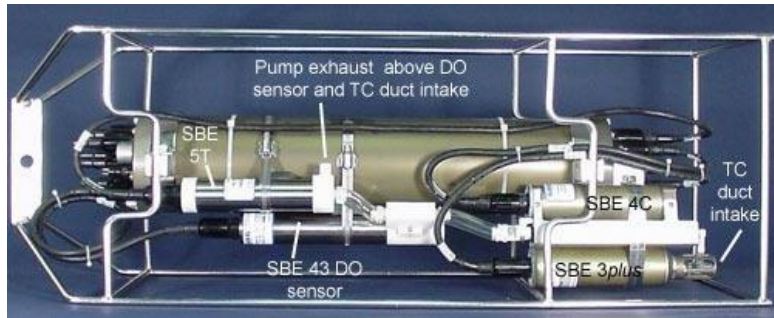
5. BIBLIOGRAFIA

- 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*: 159-228.
- 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., Artegiani 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

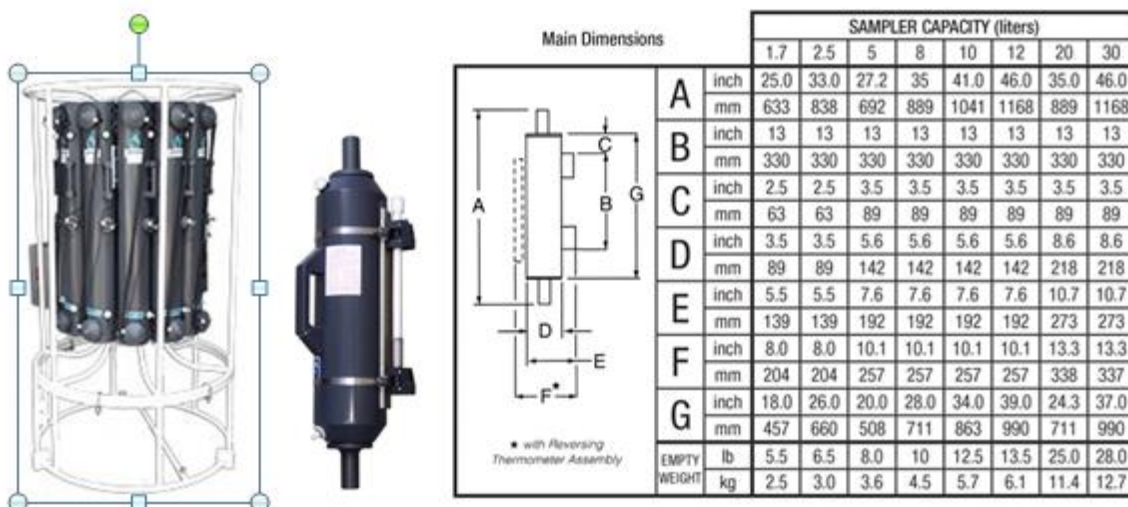
A1-I SONDA MULTIPARAMETRICA CTD e òROSETTEö



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 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 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 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



cibm



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

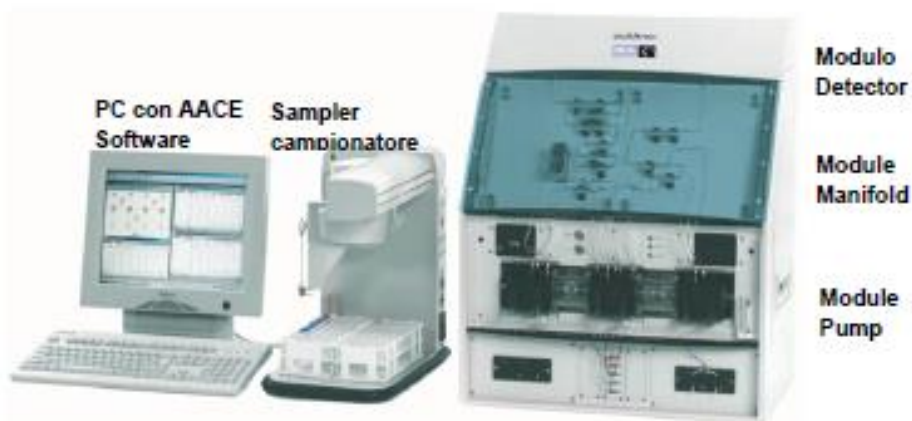
Tipi di titolazione	Acido-base acquose e non-acquose, precipitazione, redox, complessometria Titolazione diretta, retrotitolazione, determinazione del bianco, titolazione a due fasi
Modi di titolazione	Ai punti equivalenti, ai punti finali, pH-stat, Karl Fischer
Tipi di indicazione	Elettrochimica (potenziometria, 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-selettività 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
	Stativo di titolazione autom. Rondolino	si
Motori per burette	Per titolazione	1 interno
	Per dosaggio	3 esterni
	Risoluzione motore buretta	1/20.000 volume buretta
	Volumi 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-IV NUTRIENTI

Analizzatore a flusso continuo (continuous-flow analysis CFA) a quattro canali
QuAAtro, Seal Analytical



QuAAtro è un moderno analizzatore a chimica umida che è utilizzato per automatizzare reazioni chimiche complesse.

Modello	QuAAtro
Produttore	Seal Analytical
Campioni analizzabili	acqua di mare, acqua dolce, estratti di suolo, bevande o altri prodotti
Principio	flusso continuo segmentato , campioni mescolati ai reagenti in flusso continuo e segmentati e separati da bolle d'aria
Componenti	campionatore, pompa, modulo manifold e modulo detector
Software di controllo	AACE

A1-V HPLC

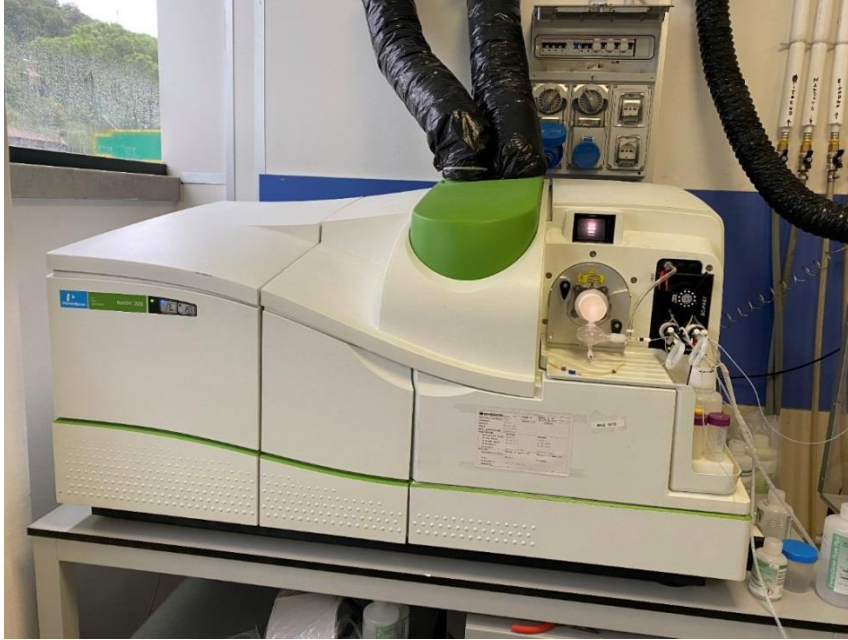
High Performance Liquid Chromatography - Agilent 1100 series



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 ó 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 Frassinà, 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 Pasticci (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 strumento 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 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



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 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



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