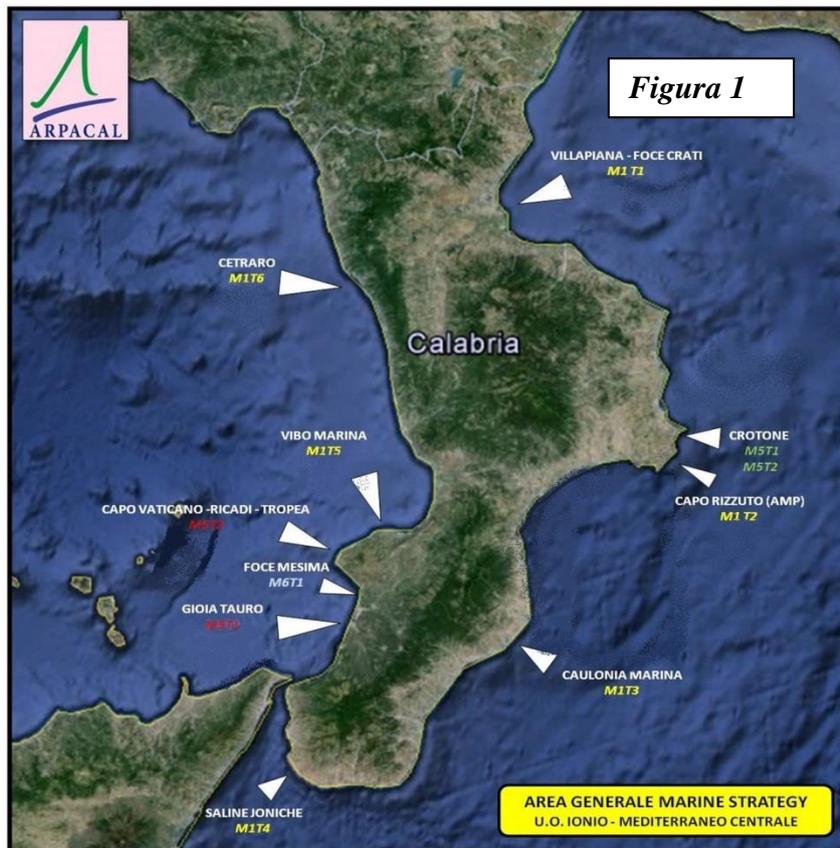


DIREZIONE SCIENTIFICA
U.O. MARINE STRATEGY

Le attività chimiche della U.O. Marine Strategy

Nell'ambito della Direttiva Europea 2008/56/CE, relativa alla Strategia dell'Ambiente Marino (Marine Strategy), recepita in Italia con D.Lgs. n.190/2010,

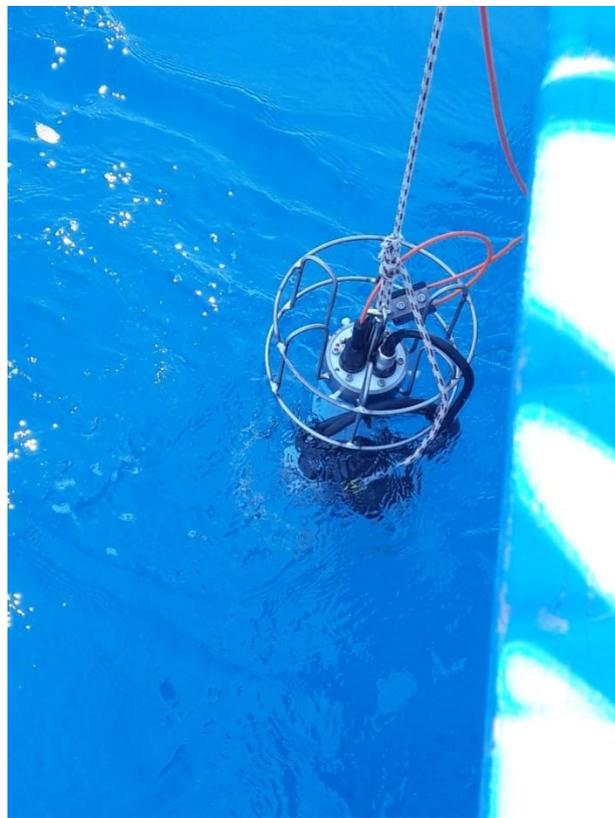


l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Calabria (ARPACAL), già capofila nel triennio 2015-2017 e recentemente confermata nel ruolo per i prossimo triennio 2018-2020 della Sottoregione "Mar Ionio e Mediterraneo Centrale" di cui fanno parte anche le Regioni Basilicata e Sicilia, conduce ormai da tempo sull'intera costa calabrese, terza per estensione del territorio nazionale con i suoi 750 km di costa, il monitoraggio delle acque marino-costiere al fine di ottemperare alla Direttiva di cui sopra e concorrendo a

quello che è l'obiettivo generale principale, ossia il raggiungimento entro il 2020 del cosiddetto buono stato ambientale (GES, "Good Environmental Status") finalizzato a preservare la diversità ecologica, la vitalità del Mar Mediterraneo affinché siano non contaminato e produttivo, mantenendo l'utilizzo dell'ambiente marino ad un livello sostenibile e salvaguardando il potenziale per gli usi e le attività delle generazioni presenti e future. Il complesso Programma di monitoraggio marino-costiero viene realizzato attraverso l'attuazione del Piano Operativo Annuale (POA) costituito da 21 "moduli". In tale ampio contesto un importante ruolo è rivestito dall'analisi chimica delle matrici: acqua, sedimenti e biota; il loro insieme fornisce un quadro abbastanza completo dello stato di contaminazione dell'intera area marina-costiera regionale, oltre a dare indicazioni sulle possibili fonti di eutrofizzazione al fine di poter ipotizzare azioni di risanamento. Nello specifico le analisi chimiche marino-costiere vengono effettuate attraverso l'adozione di specifici protocolli metodologici validati dal MATTM e così codificati (M1 - M5T - M5I - M6U) per un totale di 10 aree di indagine (figura 1).

DIREZIONE SCIENTIFICA U.O. MARINE STRATEGY

Con l'attuazione del **MODULO 1** (Colonna d'acqua), la cui area di monitoraggio si estende fino alle 12 miglia nautiche, vengono acquisiti *in situ* le variabili chimico-fisiche dei corpi idrici marini attraverso l'utilizzo di una Sonda CTD multiparametrica (figura 2), che consente di tracciare il profilo verticale fino a 100 m di profondità della cosiddetta "colonna d'acqua", acquisendo "online" parametri come temperatura, pH, conducibilità, salinità, ossigeno disciolto e clorofilla.



(Figura 2 - Fase di monitoraggio colonna d'acqua attraverso sonda multiparametrica U.O. Marine Strategy)

A seguito del campionamento effettuato con "Bottiglia Niskin" e con l'ausilio di specifica strumentazione (figure 3-4-5-6), vengono ricercati e quantificati in laboratorio i cosiddetti nutrienti quali azoto ammoniacale, azoto nitroso, azoto nitrico, azoto totale, ortofosfato, fosforo totale e silice reattiva al fine di conoscere il livello di eutrofizzazione marina causato in particolare dai composti dell'azoto e/o del fosforo. Questi ultimi sono i diretti responsabili dell'aumento della produzione primaria e della biomassa algale, alterazioni delle comunità bentoniche e riduzione del giudizio di

DIREZIONE SCIENTIFICA U.O. MARINE STRATEGY

qualità delle acque marine. Invece i micro inquinanti esaminati, quali metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), fenoli, fitofarmaci e composti organici volatili (VOC) vengono esaminati con lo scopo di determinare il livello di salubrità dei nostri mari e il loro stadio di contaminazione.

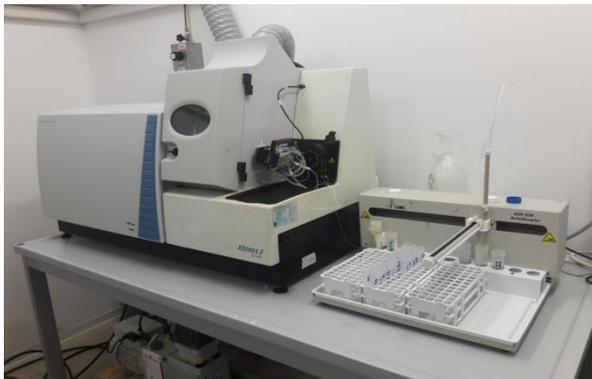


Figura 3 – ICP/MS utilizzato per l'analisi in tracce dei metalli pesanti presenti nella colonna d'acqua – Lab. Chimico-Tossicologico DAP CZ



Figura 4 – GC-MS/MS utilizzato per l'analisi di IPA, Pesticidi, Fenoli presenti nella colonna d'acqua - Lab. Chimico-Tossicologico DAP CZ



Figura 5 – GC/MS accoppiato ad un sistema "Purge & Trap" utilizzato per l'analisi dei Composti Organici Volatili – VOC - Lab. Chimico-Tossicologico DAP CZ



Figura 6 – DMA-80 Analizzatore diretto di mercurio utilizzato per l'analisi del mercurio nei mitili Lab. Chimico-Tossicologico DAP CZ

I MODULI 5I e 5T consentono invece di effettuare determinazioni chimiche su sedimenti e biota (figure 7-8-9-10), i primi in quanto memoria storica dell'area di monitoraggio dal momento che in essi si accumulano nel tempo metalli e contaminanti organici dovuti al susseguirsi delle contaminazioni antropiche o naturali, i secondi (molluschi bivalvi - *Mytilus Galloprovincialis*) in quanto sono i bioindicatori più utilizzati, grazie all'assenza di meccanismi di regolazione di concentrazione interna di molte sostanze chimiche, oltre alla loro capacità di accumulare metalli in

tracce, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi alifatici, composti organici alogenati e pesticidi.

Inoltre con il nuovo Programma Operativo Annuale (POA 2018), in vigore dal 1 Gennaio, in aggiunta ai mitili saranno monitorati ed analizzati anche i pesci al fine di ottenere maggiori informazioni dei livelli trofici del nostro mare.



ARPACAL
Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Calabria



DIREZIONE SCIENTIFICA
U.O. MARINE STRATEGY



Figura 7 - Fase di campionamento *Mytilus Galloprovincialis* – U.O. Marine Strategy

Figura 8 – Peso delle carni del *Mytilus Galloprovincialis* per determinazioni biometriche

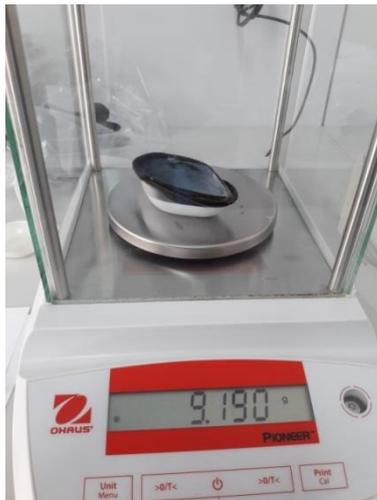


Figura 9 - Peso delle valve del *Mytilus Galloprovincialis* per determinazioni biometriche



Figura 10 – Campione rappresentativo di *Mytilus Galloprovincialis* utilizzato per l'analisi dei contaminanti chimici

Infine attraverso il **MODULO 6U** con il quale vengono ricercati nella colonna d'acqua, i nutrienti azoto e fosforo totale al fine monitorare i fenomeni di eutrofizzazione nelle aree non ricadenti e definite dal D.lgs 152/2006.

Tale complesso scenario analitico viene coordinato dal Dott. Domenico RICUPERO, Referente chimico in forze all'Unità Organizzativa "*Marine Strategy*" ubicata presso il Dipartimento Provinciale di Crotone e diretta dal Dott. Emilio CELLINI.

Le determinazioni vengono eseguite grazie al supporto dei laboratori chimici dipartimentali di Catanzaro – Cosenza – Reggio Calabria, coordinati dalla Dott.ssa Rosaria CHIAPPETTA e diretti rispettivamente dalla Dott.ssa Domenica VENTRICE, Dott.ssa Giuliana SPADAFORA e dal Dott. Antonino DASCOLA. Si adottano protocolli ufficiali e aggiornati, condivisi con il Gruppo di Lavoro n. 4 dell'Area 1 "Formazione del dato" del Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente (SNPA).

L'obiettivo principale è quello di applicare metodologie per l'analisi chimica delle cosiddette "sostanze prioritarie" garantendo l'ottimizzazione degli Standard di Qualità Ambientale (SQA) e dei rispettivi limiti di quantificazione (LOQ) richiesti dalla normativa di settore - D.Lgs. n. 172 del 13 ottobre 2015 (tabelle 1-2).

COLONNA D'ACQUA		
PARAMETRO	D. Lgs. 172/2015	
NUTRIENTI		
Azoto nitroso		
Azoto nitrico		
Azoto ammoniacale		
Ortofosfato		
Azoto TOT.		
Fosforo TOT.		
Silice reattiva		
IPA	SQA (ug/L)	LOQ (ug/L)
Naftalene	2	0,6
Antracene	0,1	0,03
Fluorantene	0,0063	0,002
Benzo(a)pirene	0,00017	0,00005
Benzo(b)fluorantene	0,017 CMA	0,005
Benzo(k)fluorantene	0,017 CMA	0,005
Benzo(g,h,i) perilene	0,00082 CMA	0,00025
Indeno(1,2,3-cd)pirene	-----	-----
VOC	SQA (ug/L)	LOQ (ug/L)
1,2-Dicloroetano	10	3
Diclorometano	20	6
Benzene	8	2
Esaclorobutadiene	0,02	0,006
Tetracloruro di carbonio	12	4
Tetracloroetilene	10	3
Tricloroetilene	10	3
1,2,3-triclorobenzene	0,4	0,1
1,2,4-triclorobenzene	0,4	0,1
1,3,5-triclorobenzene	0,4	0,1
Triclorometano	2,5	0,7
FITOFARMACI	SQA (ug/L)	LOQ (ug/L)
Alacloro	0,3	0,1
Aldrin		
Diieldrin		
Endrin	Σ = 0,005	Σ = 0,001
Isodrin		
Atrazina	0,6	0,2
Clorfeninfos	0,1	0,03
Clorpirifos etile	0,03	0,01
DDT Totale	0,025	0,008
p.p - DDT	0,01	0,003
Endosulfan	0,0005	0,0001
Esaclorobenzene	0,002	0,0006
Esaclorocicloesano	0,002	0,0006
Simazina	1	0,3
Trifluralin	0,03	0,01
Pentaclorobenzene	0,0007	0,0002
Diuron	0,2	0,06
Isoproturon	0,3	0,1
FENOLI	SQA (ug/L)	LOQ (ug/L)
4-nonilfenolo	0,3	0,1
Ottilfenolo	0,01	0,003
Pentaclorofenolo	0,4	0,1
METALLI	SQA (ug/L)	LOQ (ug/L)
Mercurio	0,07 CMA	0,02
Nichel	8,6	2
Piombo	1,3	0,4
Cadmio	0,2	0,06
ORGANO METALLI	SQA (ug/L)	LOQ (ug/L)
Tributilstagno	0,0002	0,00006

Tabella 1 – analiti ricercati nella colonna d'acqua ai sensi del D.lgs 172/2015

SEDIMENTI		
PARAMETRO	D. Lgs. 172/2015	
IPA	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
Naftalene	35	11
Antracene	24	8
Fluorantene	110	36
Benzo(a)pirene	30	10
Benzo(b)fluorantene	40	13
Benzo(k)fluorantene	20	6
Benzo(g,h,i) perilene	55	18
Indenopirene	70	23
FITOFARMACI	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
Aldrin	0,2	0,06
Alfa Esaclorocicloesano	0,2	0,06
Beta Esaclorocicloesano	0,2	0,06
Gamma Esaclorocicloesanolindano	0,2	0,06
DDT	1	0,3
DDD	0,8	0,2
DDE	1,8	0,6
Diieldrin	0,2	0,06
Esaclorobenzene	0,4	0,1
METALLI	SQA (mg/Kg)	LOQ (mg/Kg)
	s.s.	s.s.
Arsenico	12	4
Cadmio	0,3	0,1
Cromo VI	2	0,6
Cromo Tot.	50	16
Mercurio	0,3	0,1
Piombo	30	10
ORGANO METALLI	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
Tributilstagno	5	1
PCB	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
	s.s.	s.s.
PCB TOT. (3)	8	2
PCB dioxin-like	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
Sommat. T.E. PCDD,PCDF (Diossine e Furani) e PCB diossina simili(2)	0,002	0,0006
BIOTA (Mytilus galloprovincialis)		
IPA	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
	p.u.	p.u.
Fluorantene	30	9
Benzo(a)pirene	5	1,5
Benzo(b)fluoranthene *	Cfr. Nota 11	
Benzo(g,h,i)-perilene *	Cfr. Nota 11	
Benzo (k)fluoranthene *	Cfr. Nota 11	
Indeno(1,2,3-cd)-pirene *	Cfr. Nota 11	
FITOFARMACI	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
	p.u.	p.u.
Esaclorobenzene	10	3
METALLI	SQA (ug/Kg)	LOQ (ug/Kg)
	p.u.	p.u.
Mercurio	20	6

(1) Somma riferita ai seguenti IPA: (Naftalene, acenaftene, Acenaftilene, Fenantrene, Fluorantene, Benz(a) antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benz(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene, antracene, pirene, benzo(g,h,i) perilene, Indeno(1,2,3-cd) pirene, fluorene).
 (2) PCB diossina simili: PCB 77, PCB 81, PCB 118, PCB 126, PCB 156, PCB 169, PCB 189, PCB 105, PCB 114, PCB 123, PCB 157, PCB 167.
 (3) PCB totali: PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB

Tabella 2 – analiti ricercati nei sedimenti e nel biota (Mytilus Galloprovincialis) ai sensi del D.lgs 172/2015

Di seguito viene illustrato uno schema riepilogativo delle attività chimiche relative al Programma di monitoraggio *Marine Strategy*:

MODULO / MATRICE	PARAMETRO	AREE DI INDAGINE	FREQUANZA DI CAMPIONAMENTO	N. CAMPIONI/ANNO	COME	PERCHE'
1 - COLONNA D'ACQUA	Nutrienti (Azoto Ammoniacale, Azoto Nitroso, Azoto Nitrico, Azoto Tot., Ortofosfato, Fosforo Tot., Silice Reattiva)	6 Aree di indagine ognuna delle quali possiede tre stazioni di campionamento poste a 3-6-12 miglia nautiche (Caulonia Marina, Capo Rizzuto, Cetraro, Saline Ioniche, Vibo Marina, Villapiana)	BIMESTRALE	216	Prelievo attraverso bottiglia Niskin. E' previsto per ogni stazione di ogni area di campionamento un perlievo superficiale ed uno profondo solitamente effettuato al picco di clorofilla.	Conoscere il livello di eutrofizzazione marino causato dall'arricchimento in nutrienti, in particolare composti dell'azoto e/o del fosforo e che determina un aumento della produzione primaria e della biomassa algale, alterazioni delle comunità bentoniche e diminuzione della qualità delle acque. Le conseguenze dell'eutrofizzazione sono considerate negative se determinano un degrado della salute degli ecosistemi e/o una riduzione dell'uso sostenibile di beni e servizi.
1 - COLONNA D'ACQUA	Microinquinanti (Metalli, Idrocarburi Policiclici Aromatici, Fenoli, Fitofarmaci, Composti Organici Volatili)	6 Aree di indagine ognuna delle quali possiede tre stazioni di campionamento poste a 3-6-12 miglia nautiche (Caulonia Marina, Capo Rizzuto, Cetraro, Saline Ioniche, Vibo Marina, Villapiana)	SEMESTRALE	36	Prelievo attraverso bottiglia Niskin. E' previsto per ogni stazione di ogni area di campionamento un perlievo superficiale	Definire lo stato di contaminazione della bacino idrico monitorato.
5I - Biota e Sedimenti (Contaminazione aree interessate da impianti industriali)	Microinquinanti (Metalli, Idrocarburi Policiclici Aromatici, Fenoli, Fitofarmaci, Composti Organici Volatili)	2 Aree di indagine (Crotone, Isola Capo Rizzuto)	SEMESTRALE	12 sedimenti + 4 biota	SEDIMENTI: campionamento con Benna Van Veen; BIOTA (Mytilus Galloprovincialis): impianto e raccolta dopo 2 mesi o in alternativa raccolta delle popolazioni naturali esistenti nei siti di interesse	I molluschi bivalvi sono tra i bioindicatori più utilizzati, per l'assenza di meccanismi di regolazione di concentrazione interna di molte sostanze chimiche, e la loro capacità di accumulare metalli in tracce, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi alifatici, composti organici alogenati, pesticidi e per questo ottimi bioindicatori dello stato di contaminazione del corpo idrico monitorato. I sedimenti invece vengono monitorati in quanto costituiscono la cosiddetta memoria storica dell'area di monitoraggio in quanto in essi si accumulano nel tempo metalli e contaminanti organici dovuti al susseguirsi delle contaminazioni antropiche o naturali.
5T - Sedimenti (Contaminazione aree interessate da traffico marittimo)	Microinquinanti (Metalli, Idrocarburi Policiclici Aromatici, Fenoli, Fitofarmaci, Composti Organici Volatili)	2 Aree di indagine (Gioia Tauro, Ricadi)	ANNUALE	4	Campionamento con Benna Van Veen	I sedimenti vengono monitorati in quanto costituiscono la cosiddetta memoria storica dell'area di monitoraggio in quanto in essi si accumulano nel tempo metalli e contaminanti organici dovuti al susseguirsi delle contaminazioni antropiche o naturali.
6U - Input Nutrienti (aree marine interessate da impianti di depurazione urbana non ricadenti in aree sensibili definite ai sensi del D.lgs. 152/2006 e ss.mm.ii., in cui si siano già manifestati fenomeni di eutrofizzazione)	Nutrienti (Azoto Tot., Fosforo Tot.,)	1 Area di indagine (Foce Mesima)	TRIMESTRALE	8	Prelievo attraverso bottiglia Niskin. E' previsto per ogni stazione di ogni area di campionamento un perlievo superficiale ed uno profondo solitamente effettuato al picco di clorofilla.	Conoscere il livello di eutrofizzazione marino il quale è un processo causato dall'arricchimento in nutrienti, in particolare composti dell'azoto e/o del fosforo e che determina un aumento della produzione primaria e della biomassa algale, alterazioni delle comunità bentoniche e diminuzione della qualità delle acque. Le conseguenze dell'eutrofizzazione sono considerate negative se determinano un degrado della salute degli ecosistemi e/o una riduzione dell'uso sostenibile di beni e servizi. Inoltre con