

**Rapporto tecnico sulle attività di campionamento
della “Campagna Oceanografica CISAS_2”
Crotona
07 - 12 DICEMBRE 2017**



L. La Gattuta, G. Bachi, M. Barsanti, A. Bellante, F. Bulfamante, F. Conte, A.L. Gagliano, Y. Galletti, E. Oliveri, C. Patti, F. Placenti, N. Sabatino, C. Santinelli, , A. Schirone, V. Tancredi, M. Torri, , M. Sprovieri.

Sommario

Sommario

Personale tecnico e scientifico	3
1. Introduzione.....	4
2. Area di studio.....	4
3. Piano di campionamento CISAS_2	5
4. Strumentazione utilizzata	7
4.1 Box-Corer oceanico	7
4.2 Sonda multiparametrica	8
4.3 Bongo 40	8
4.4 Bruv	10
5. Dati acquisiti	12
5.1 IAMC-CNR Capo Granitola - Contaminanti nell'ambiente (WP2 Cisas)	12
5.2 ENEA La Spezia Unità Operativa S. Teresa	17
5.3 IBF-CNR Pisa	20
5.4 IAMC-CNR Capo Granitola Contaminanti nell'ecosistema (WP2 Cisas)	22
6. Ringraziamenti	26
7. References.....	26

Personale tecnico e scientifico

Di seguito l'elenco del personale tecnico e scientifico che ha partecipato alle attività della Campagna Oceanografica Cisas_2 Crotone.

NOME COGNOME	Periodo a bordo	QUALIFICA	ATTIVITA'
ELVIRA OLIVERI	07/12/2017 -12/12/2017	Ricercatrice CNR IAMC	CAPO MISSIONE
VINCENZO TANCREDI	07/12/2017 -12/12/2017	Assegnista CNR IAMC	Campionamento acqua e sedimento
ANTONIO BELLANTE	07/12/2017 -12/12/2017	Assegnista CNR IAMC	Campionamento acqua e sedimento
FRANCESCO PLACENTI	07/12/2017 -12/12/2017	Tecnologo CNR IAMC	Campionamento acqua e sedimento
NADIA SABATINO	07/12/2017 -12/12/2017	Assegnista CNR IAMC	Campionamento acqua e sedimento
LAURA LA GATTUTA	07/12/2017 -12/12/2017	Tecnico CNR IAMC	Campionamento acqua e sedimento
ANTONIO SCHIRONE	07/12/2017 -12/12/2017	Ricercatore ENEA	Campionamento acqua e sedimento
FABIO CONTE	07/12/2017 -12/12/2017	Ricercatore ENEA	Campionamento acqua e sedimento
MATTIA BARSANTI	07/12/2017 -12/12/2017	Ricercatore ENEA	Campionamento acqua e sedimento
MARCO TORRI	07/12/2017 -12/12/2017	Assegnista CNR IAMC	Campionamento: Macrobenthos, Fito e Zooplancton, acqua
CARLO PATTI	07/12/2017 -12/12/2017	Tecnico CNR IAMC	Campionamento: Macrobenthos, Fito e Zooplancton,
GIANCARLO BACHI	07/12/2017 -12/12/2017	Assegnista CNR IBF	Campionamento DOC/CDOM/TEP
YURI GALLETTI	07/12/2017 -12/12/2017	Assegnista CNR IBF	Campionamento DOC/CDOM/TEP

1. Introduzione

Le attività di campionamento ed acquisizione dati svolte durante la campagna CISAS_2 si inseriscono in seno al progetto “Centro internazionale di studi avanzati su ambiente ed impatti su ecosistema e salute umana (CISAS)” del CNR. L’obiettivo principale del progetto CISAS è la comprensione dei processi e dei meccanismi di trasferimento di alcuni contaminanti convenzionali (metalli pesanti, POPs, radionuclidi, ecc.) e di alcuni contaminanti emergenti (PDBE, composti farmaceutici di nuova generazione, ecc.) dall’ambiente inteso come l’insieme di atmosfera-suoli-acque sotterranee-matrici marine (acque e sedimento) all’ecosistema e all’uomo. Le aree di indagine del progetto sono i Siti di Interesse Nazionale (SIN) di Priolo, Milazzo-Pace del Mela e Crotona che, per specificità e modalità di impatto antropogenico sull’ambiente, l’ecosistema e la salute umana, coprono un ampio spettro di tipologie di interesse. La campagna oceanografica CISAS_2 è stata dedicata alla caratterizzazione ambientale del SIN di Crotona, nonché all’identificazione delle sorgenti dei contaminanti la cui distribuzione si ritiene di interesse (per i valori di concentrazione riscontrati nelle diverse matrici ambientali e per livello di tossicità associata agli effetti degli stessi sulla salute dell’ecosistema e dell’uomo) e i *pathways* di deposizione nelle aree di interesse.

2. Area di studio

L’area marina investigata si trova nella zona prospiciente la costa ionica della Calabria all’interno del Golfo di Taranto. L’area di studio è delimitata a nord dal sistema di canyon sottomarini del fiume Neto e a sud dal sistema di canyon del fiume Esaro (Rebesco et al, 2009; Perri et al., 2012). Le aree di *catchment* sono caratterizzate dalle successioni metamorfiche e ignee dell’Unità stratigrafica della Sila (Messina et al., 1994), dai depositi silicoclastici ed evaporitici del Miocene superiore appartenenti al Bacino di Crotona e dai depositi sabbiosi e argillosi del Plio-Quaternario (Zecchi et al., 2012).

Il SIN di Crotona è impattato da un inquinamento ambientale legato alla presenza di aree industriali, oggi dismesse, che nel tempo hanno accumulato *in situ* i prodotti di scarto e che ad oggi non sono state bonificate. Nell’area del SIN a terra sono incluse tre zone industriali: Fosfotec (ex Montedison), Enichem (ex Agricoltura), la ex Pertusola sud (oggi Sindyal). Agli inizi degli anni ’30, lo stabilimento ex Pertusola era il primo impianto di metallurgia che produceva leghe di Zn in Italia. Oggi all’interno dello stabilimento che occupa una superficie di circa 50 ha di terreno, sono stoccati un volume elevato di ferriti di Zn (scorie Cubilot). Gli stabilimenti Enichem e Fosfotec producevano fertilizzanti azotati e fosfatici, fosforo e derivati.

In queste aree è stata riportata contaminazione legata alla presenza di radionuclidi, che spesso sono concentrati nel fosfogesso che è un prodotto di scarto dei processi industriali.

La fascia costiera del SIN, delimitato a sud dalla foce del fiume Esaro e a nord dalla foce del torrente Passovecchio, è interessato da smaltimento di rifiuti industriali (circa 300000 m³) provenienti sia dagli stabilimenti ex-Agricoltura (fosfogesso ricco in As e radionuclidi) che dallo stabilimento ex Pertusola (ferriti di zinco e cromo, eccetera). I sedimenti della spiaggia dell'area che di Crotona contengono concentrazioni di As, Co, e Cr superiori ai limiti di legge (Cannata et al., 2016). Queste aree che rappresentano vere e proprie discariche “a mare” possono costituire una sorgente attiva di contaminanti dalla terra verso l'ambiente marino costiero che attraverso i sistemi di canyon sottomarini trasferisce i contaminanti al sistema marino profondo.

3. Piano di campionamento CISAS_2

La campagna di campionamento CISAS_2 si è svolta nel periodo 07-12 dicembre 2017, a bordo della imbarcazione *MINERVA UNO* del CNR. Le attività si sono svolte nell'area interna al perimetro del SIN di Crotona (**in-SIN**) e l'area esterna allo stesso (**out-SIN**). All'interno del SIN è stata adottata una maglia 1x1 km per consentire una caratterizzazione ambientale con un grado di dettaglio medio-alto. Sono state considerate le variazioni batimetriche dei fondali (dati di letteratura), la presenza di fiumi (veicoli di trasporto di contaminanti dalla terra verso il mare), la presenza delle discariche industriali (ex-Agricoltura, Pertusola). I punti out-SIN sono stati posizionati lungo transetti costa-largo, considerando gli andamenti morfologici dei sistemi di canyon sottomarini che incidono la piattaforma continentale nell'area di Crotona. (Fig. 1) Le attività di campionamento ed acquisizione dati eseguite durante la campagna sono sintetizzate in tabella 1 e descritte in dettaglio nei successivi paragrafi del presente rapporto.

Figura 1: Area interessata da campionamento..

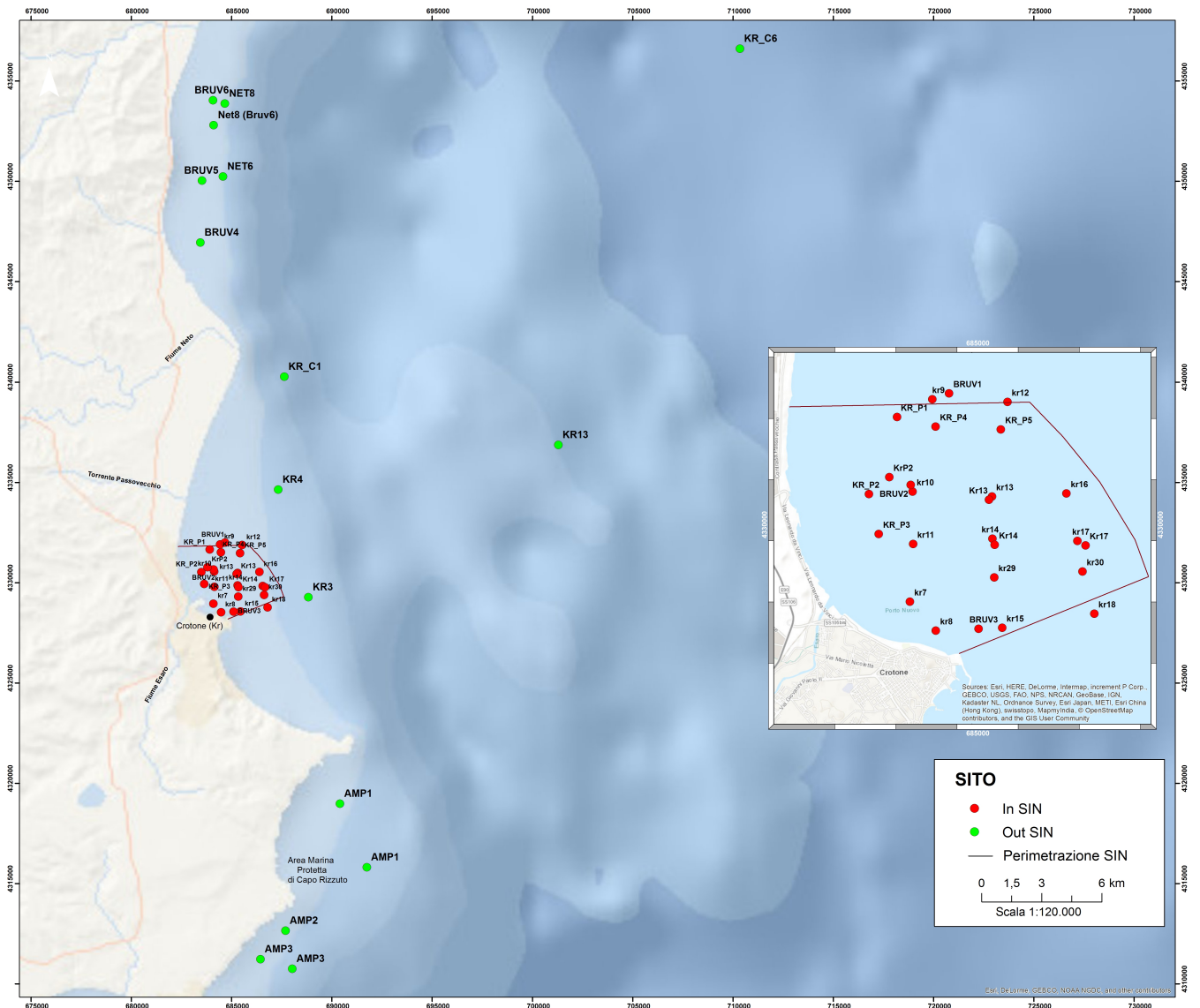


Tabella 1: Attività di campionamento ed acquisizione dati.

Attività	n. stazioni	Descrizione
Campionamento acque, misura parametri chimico-fisici lungo la colonna d'acqua	22	Campionamento con Bottiglia Niskin (8L) provvista di sonda CTD (T, S, pH, Ossigeno disciolto, Torbità, Clorofilla)
Campionamento di zooplancton	8	Utilizzo del campionatore ittioplanctonico Bongo 40
Visual census	9	Utilizzo di un BRUV (Baited remote underwater video).
Campionamento sedimenti	24	Box-corer e Box-corer oceanico n.4 carote/stazione

4. Strumentazione utilizzata

4.1 Box-Corer oceanico

Il Box-Corer è uno strumento adatto al campionamento dei sedimenti marini pressoché indisturbati dal punto di vista stratigrafico (Fig. 2). Il Box-Corer è progettato per prelevare campioni di sedimento per studi di geochimica su diversi livelli di sedimento e/o per indagini quantitative della macrofauna. L'armatura del Box-Corer è costituita da un frame in metallo galvanizzato (dimensioni 2,0 Lx1.5 W x 2.7 H m) e da un cilindro per il campionamento del sedimento (*sample pot*) del diametro di 324 mm con una capacità di 42 L. A seguito dell'atterraggio sul fondo il box-corer si infigge nel sedimento e, tramite una pala automatica di chiusura, il campione viene bloccato all'interno della scatola. Lo strumento permette una penetrazione nel sedimento superiore a 30 cm e può essere utilizzato a profondità superiori a 7000 m.

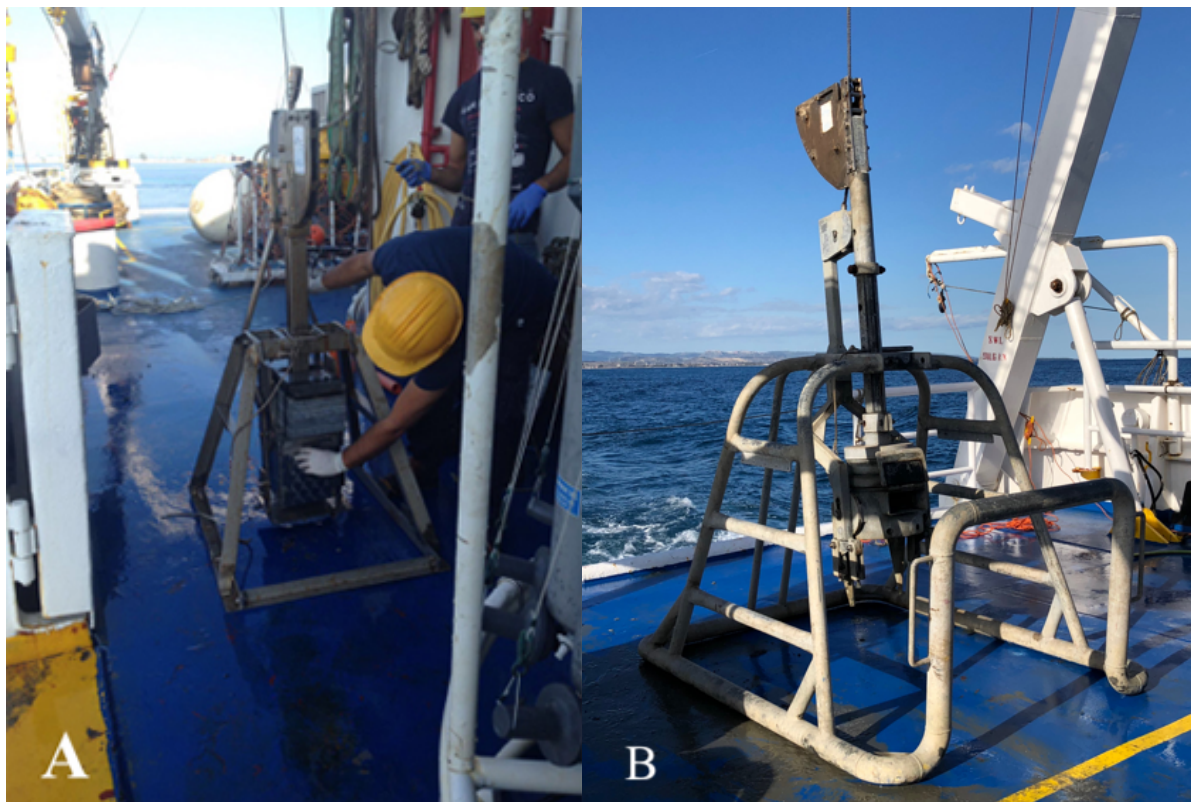


Figura 2: Box-corer (A), Box-Corer oceanico (B)

4.2 Sonda multiparametrica

La sonda CTD 911 PLUS (SeaBird Electronics, Inc.) è stata utilizzata per l'acquisizione di profili di temperatura, pH, salinità e densità lungo la colonna d'acqua.

Il sistema della sonda CTD può operare in condizioni di accuratezza sia statica che dinamica. L'accuratezza statica (come dimostrato in condizioni di calibrazione dello strumento) assicura letture corrette e buona comparazione dei risultati in differenti tempi e luoghi, mentre l'accuratezza dinamica è necessaria per presentare caratteristiche della colonna d'acqua in dettaglio ed è critica per mantenere un'accuratezza assoluta in condizioni oceaniche (non equilibrate).

Il CTD è montato su un frame comprendente una "rosetta" di 24 bottiglie Niskin (Fig. 3), utilizzata per il prelievo di campioni di acqua a diverse profondità.

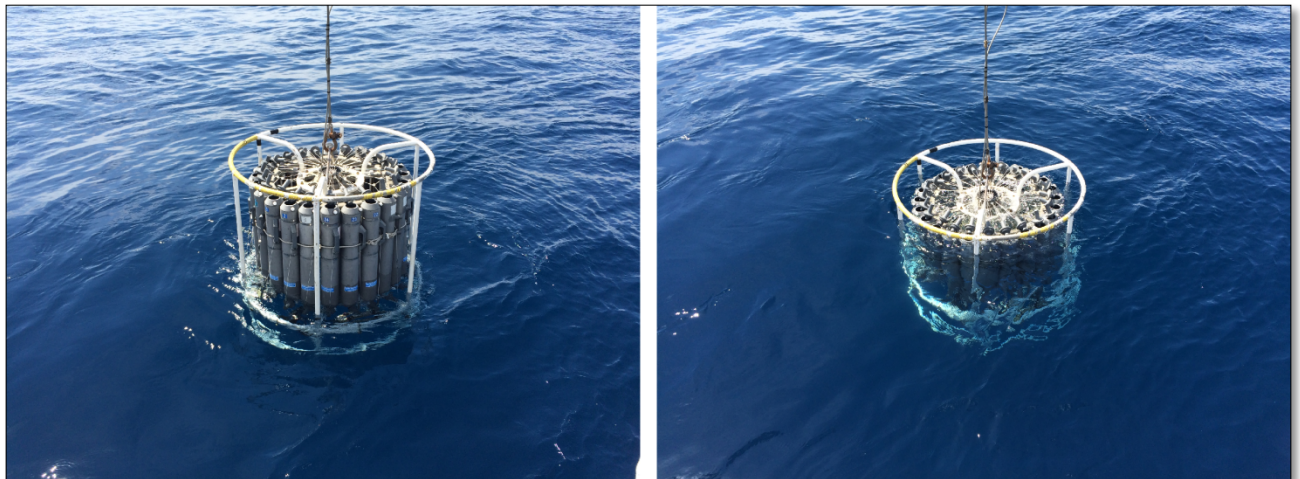


Figura 3: Sonda CTD 911 PLUS

4.3 Bongo 40

Il campionatore ittioplanctonico Bongo 40 viene impiegato per campionare lo zooplancton ed è composto da due cilindri chiamati "bocche" in acciaio inox, di diametro 40 cm ciascuna, tenute insieme e parallele tra loro da un "ponte" cilindrico inox. In ognuna delle bocche (bocca 1 e bocca 2) è montato un retino conico lungo circa 2,5 m con maglia da 200 μ . All'estremità inferiore di questo retino è inserito un cilindro in plexiglass chiamato "collettore" che serve da supporto per il montaggio di un piccolo spezzone di maglia sempre da 200 μ nel quale si raccoglie il campione di plancton (Fig. 4). Nella parte centrale di ogni bocca è montato un "flussimetro" della General Oceanics che serve a misurare il volume d'acqua filtrato. Il

“depressore” è una grossa deriva idrodinamica in acciaio inox dal peso di circa 25 kg; è fissata sotto l’insieme delle bocche/retini per mezzo di una catena da 1 m e serve a stabilizzare il movimento dell’intero strumento durante il campionamento e a conferirgli la giusta spinta verso il basso affinché lo stesso possa agevolmente raggiungere la profondità desiderata (Fig. 5)

La struttura così composta viene trainata alla dritta della nave ad una velocità di 2 nodi e velocità di discesa pari a 0.75 m/s e di risalita a 0.33 m/s. Le cale Bongo 40 sono oblique e vengono effettuate dai -100 m di profondità alla superficie. Il cavo in acciaio che sostiene tutta la struttura deve mantenere sempre un angolo ideale con la superficie del mare di 45°. Rispettando tale angolo, che viene misurato ad ogni 20 m di cavo rilasciato e con l’utilizzo di un goniometro, è possibile calcolare con buona approssimazione la profondità a cui arriverà lo strumento. È stata cura dell’operatore regolare momento per momento la lunghezza del cavo rilasciato in base alla profondità desiderata anche per evitare la prossimità o il contatto col fondo. Al termine della discesa il bongo rimane fermo 30“ di tempo di “stabilizzazione” che servono allo strumento per mettersi nella giusta posizione e alla giusta profondità.

Alla fine del campionamento è stata verificata la profondità reale raggiunta dal Bongo 40 per mezzo di un profundimetro digitale montato su di esso (Fig. 6). I retini sono stati sciacquati con acqua di mare alla fine di ogni cala per far raccogliere tutto il campione nei collettori. I campioni così prelevati sono stati conservati a bordo; le bocche 1 in alcool al 70%, mentre le bocche 2 conservate in frigorifero a -20°C.



Figura 4: Strumento campionario ittioplanctonico Bongo 40.



Figura 5: Depressore ancorato al Bongo 40.



Figura 6: Profondimetro.

4.4 Bruv

I BRUV (Baited Remote Underwater Video) sono sistemi di acquisizione immagini/video remoti per mezzo dei quali è possibile risalire a stime qualitative e quantitative delle comunità ittiche in termini di ricchezza specifica e abbondanza relativa di un ampio range di gruppi trofici.

Questo strumento è costituito da un telaio in acciaio al quale viene ancorata una videocamera GoPro HERO 3 per la registrazione video; (Fig. 7) la quale è alimentata in continuo da una batteria che gli consente una autonomia fino a dodici ore. La telecamera è puntata su un piatto esca che ha lo scopo di attirare la fauna ittica locale. Una volta acquisiti i dati multimediali viene eseguita un'analisi d'immagine finalizzata al riconoscimento delle specie ittiche, alla conta degli individui per specie e, attraverso opportune calibrazioni, alla stima della taglia degli individui registrati.

Il più grande vantaggio dei BRUV risiede nella loro capacità di campionare in modo non distruttivo una vasta gamma di gruppi funzionali di pesci, su qualsiasi topografia dei fondali marini (Fig. 8).

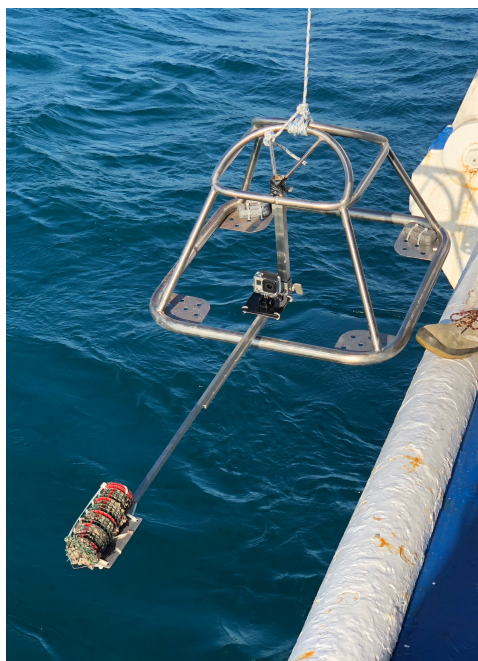


Figura 7: BRUV (Baited Remote Underwater Video)



Figura 8: immagini BRUV utilizzato su diversi substrati.

Possono essere individuati 4 principali vantaggi nell'uso delle tecniche BRUV:

- non sono distruttive ne estrattive e non causano disturbo al substrato e al suo epibentos;
- vengono inclusi nei campionamenti animali grandi e mobili, che sfuggono invece ai sub e alle reti da strascico;
- l'acquisizione di registrazioni permanenti elimina la necessità di avere osservatori specialisti durante il lavoro sul campo, e offre la possibilità di misurazioni imparziali e ripetibili;
- le immagini ottenute forniscono un format popolare per comunicare la scienza al pubblico.

Un altro vantaggio è il superamento dei limiti imposti dalla profondità alla quale vengono condotti gli studi, dal momento che i sistemi video remoti non prevedono la presenza di operatori sub. Le performance dei BRUVS possono essere limitate dal grado di torbidità dell'acqua, e un'altra limitazione al loro uso è quella legata ai costi di equipaggiamento del sistema. Tuttavia la possibilità di mettere a punto tecniche di monitoraggio a lungo termine e poco invasivi, rende i BRUV un ottimo sistema nella valutazione dello stato di salute dei popolamenti ittici e degli ecosistemi marini.

5. Dati acquisiti

5.1 IAMC-CNR Capo Granitola - Contaminanti nell'ambiente (WP2 Cisas)

Campionamento dei sedimenti di fondo

Il campionamento dei sedimenti di fondo è stato effettuato in 24 stazioni selezionate all'interno dell'area SIN e all'esterno (Tab. 2; Fig. 9). Da ciascun box-corer sono state prelevate 4 carote (Fig. 10): 3 carote ($\Phi=60$ mm; $h=30$ cm), destinate all'analisi chimica dei contaminanti organici ed inorganici, sono state conservate immediatamente dopo il campionamento a $T=-20^{\circ}\text{C}$; 1 carota, prelevata utilizzando un liner in plexiglass opportunamente forato, è stata utilizzata per la misura in situ dei parametri di Eh e pH (Fig. 11).

Tabella 2: Coordinate delle stazioni di campionamento matrici acqua e sedimento

STAZIONE	Latitudine N			Longitudine E			ATTIVITA'	
	gradi	primi	secondi	gradi	primi	secondi		
KR3	39	5	31,91	17	11	0,29	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR4	39	8	26,93	17	10	3,04	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR13	39	9	27,84	17	19	46,8	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR_C1	39	11	29,09	17	10	21,06		BoxCorer Oceanico
KR_C6	39	20	0,59	17	26	25,95	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR_P1	39	6	52,59	17	7	37,74	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR_P2	39	6	16,31	17	7	19,52	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR_P3	39	5	57,19	17	7	24,84	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR_P4	39	6	47,56	17	8	1,05	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
KR_P5	39	6	45,51	17	8	40,81	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr7	39	5	24,75	17	7	42,87	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr8	39	5	10,75	17	7	58,3	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr9	39	7	0,6	17	7	59,46	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr10	39	6	16,96	17	7	46,08	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr11	39	5	52,09	17	7	45,69	CTD, Niskin, (fito)	BoxCorer Oceanico
kr12	39	6	58,52	17	8	45,22	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr13	39	6	13,78	17	8	34,43	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr14	39	5	53,72	17	8	34,06	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr15	39	5	11,34	17	8	38,81	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr16	39	6	14,42	17	9	19,89	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr17	39	5	51,7	17	9	25,89	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr18	39	5	16,96	17	9	35,08	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
kr29	39	5	35,36	17	8	34,62	CTD, Niskin	BoxCorer
kr30	39	5	37,16	17	9	28,51	CTD, Niskin	BoxCorer Oceanico
Net8 (Bruv6)	39	18	18,58	17	8	6,57	CTD, Niskin, (Metagenomica)	

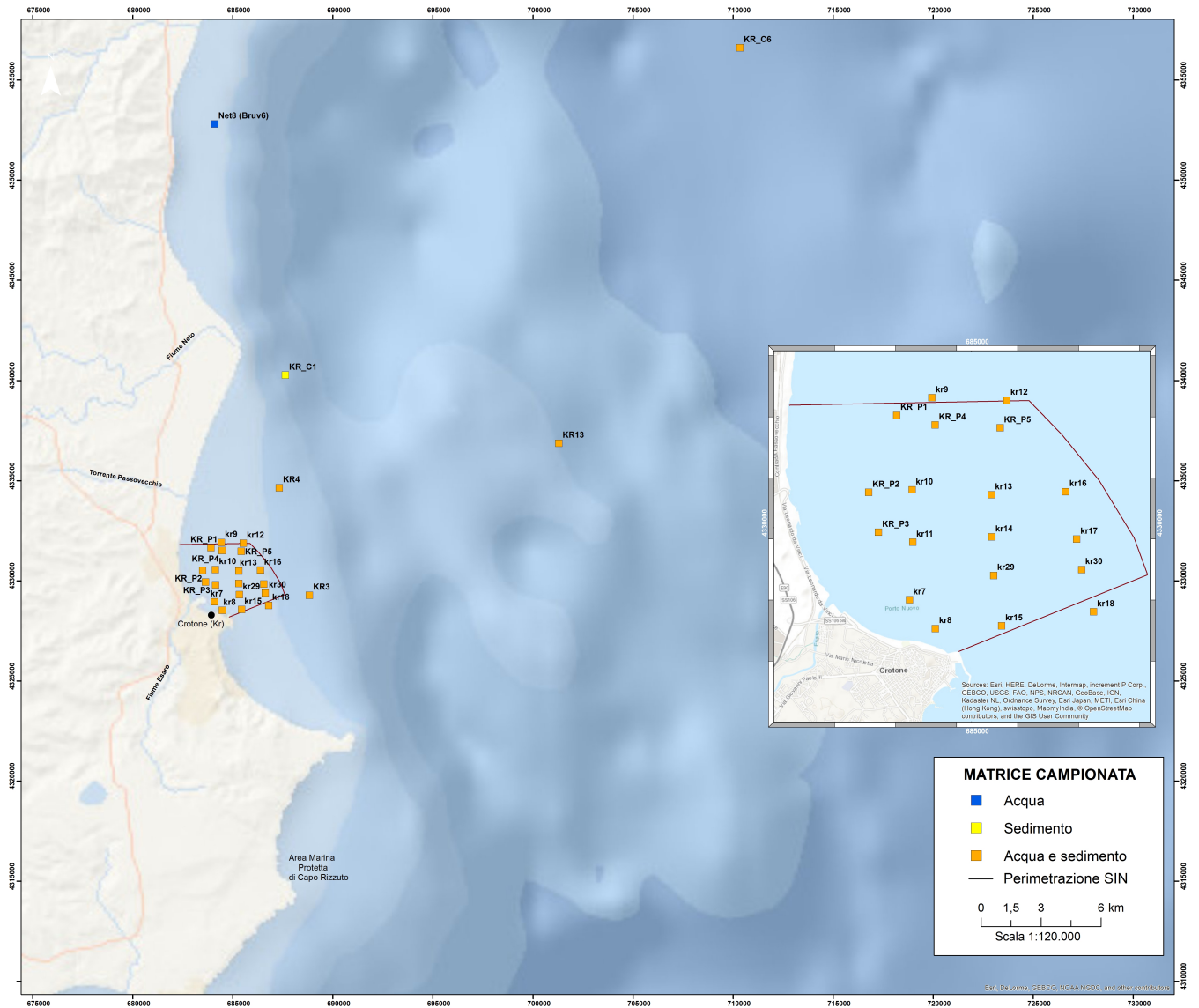


Figura 9: Mappa di campionamento delle matrici acqua e sedimenti.



Figura 10: Prelievo carote sedimenti.

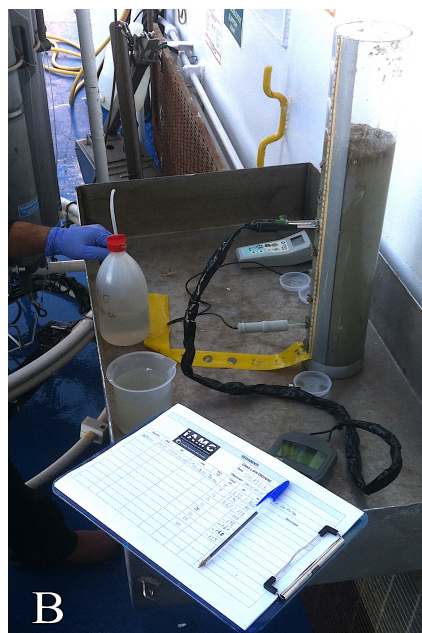


Figura 11: Misurazione in situ dei parametri di Eh e pH

Campionamento delle acque di mare

I campioni d'acqua di mare sono stati prelevati in 22 stazioni (Tab. 2; Fig. 9) utilizzando una rosetta, apparato che monta bottiglie di prelievo (Niskin). Attraverso un comando trasmesso via cavo, le bottiglie si chiudono durante la risalita della rosetta lungo la colonna d'acqua, alle profondità desiderate, permettendo il prelievo di campioni a diverse quote. Il nostro piano di campionamento ha previsto il prelievo di campioni in superficie, al fondo, e ad una profondità intermedia in corrispondenza di stazioni con batimetria superiore ai 20m.

La rosetta è dotata di una sonda multiparametrica (CTD) in grado di misurare e trasmettere in tempo reale all'unità di superficie, i principali parametri chimico-fisici rilevati lungo la colonna d'acqua. Nello specifico, in corrispondenza delle stazioni di campionamento sono stati

registrati: Profondità, Conducibilità, Temperatura, Salinità, Ossigeno disciolto, Clorofilla, pH. Questi dati sono essenziali per l'individuazione e la caratterizzazione dei differenti strati d'acqua lungo i profili batimetrici.

Prelievo e pre-trattamento dei campioni di acqua destinati alle analisi dei contaminanti organici ed inorganici

I campioni di acqua destinati allo studio dei contaminanti organici ed inorganici sono stati prelevati in 22 stazioni nell'area interna al perimetro del Sin di Crotone (in-SIN) e nell'area esterna allo stesso (out-SIN) (Tab. 2; Fig. 9) Il campionamento è stato effettuato allo scopo di misurare, non solo le concentrazioni dei contaminanti presenti nelle acque, ma anche di studiare la loro speciazione chimica ed il coefficiente di ripartizione tra fase solida (particelle in sospensione) e fase liquida (disciolta e colloidale). Sono state seguite specifiche procedure di campionamento, pre-trattamento e conservazione del campione. Tutte le fasi sono state effettuate minimizzando il rischio di contaminazione. Circa il 20% del totale dei campioni sono stati prelevati in doppio, ed un altrettanto numero di bianchi sono stati preparati *on board*. Di seguito sono descritte le differenti modalità di preservazione e conservazione dei campioni di acqua usate in relazione alle diverse finalità analitiche (Tab. 3).

Tabella 3: Schema riassuntivo per il prelievo, il trattamento e la conservazione dei campioni d'acqua di mare.

	Contenitore	Trattamento		Storage
THg	Vetro 100 ml	BrCl (500 µl)		T _{ambiente}
DOC	Kartell 1000 ml	Filtrazione (0.70 µm)	Essiccamento 5 ore a 60°C	Filtri (T _{ambiente})
Metalli totali	Falcon 50 ml	HNO ₃		T _{ambiente}
POC	Falcon 50 ml	Filtrazione (Cellulosa, 0.45 µm)	HNO ₃ 50 µl	T _{ambiente}
Nutrienti	Falcon 15 ml (x 2)			-20°C
VOC	Vials vetro scuro (x 2)			Dark, +4°C

Il campionamento per le analisi di Mercurio (Hg) è stato effettuato seguendo le tecniche di preservazione e conservazione riportate da Parker and Bloom (2005). I campioni sono stati raccolti in bottiglie di vetro chiaro (per analisi di Hg), precedentemente pulite utilizzando una soluzione 10% HCl (per 24 ore) e risciacquando tre volte con acqua Milli-Q. Le bottiglie così trattate sono state conservate in buste sterili sino al momento del campionamento. Prima della raccolta dei campioni le bottiglie sono state opportunamente avvinate con il campione stesso.

Per l'analisi di mercurio totale (THg), si è prelevata un'aliquota di 100 ml di acqua di mare, che è stata immediatamente acidificata con 500 µl di una soluzione fresca di BrCl, aggiunta per ossidare e stabilizzare in soluzione tutte le specie di Hg presenti. Il campione così trattato è stato conservato a T_{ambiente} , sino alla fase analitica.



Figura 12: *Trattamento e conservazione dei campioni d'acqua di mare per l'analisi del Hg e MeHg*

I campioni per l'analisi dei Composti organici volatili (VOC) sono stati prelevati in corrispondenza delle quote superficiali, in vials di vetro ($V= 25\text{ml}$), opportunamente avvinati, riempiti fino all'orlo, richiusi con appositi tappi teflonati e conservati a $T= 4^{\circ}\text{C}$. Tutti i campioni sono stati prelevati in duplicato.

Per la determinazione del Carbonio organico sospeso o particolato (POC) sono stati prelevati 2 litri di acqua e filtrati utilizzando filtri GF/F (47 mm di diametro e porosità nominale 0.7 micron) precedentemente calcinati a 450°C per 4 ore. Al termine della filtrazione i filtri sono stati riposti nell'apposita capsula petri ed essiccati in stufa a 60°C per 5 ore.

Per la determinazione delle concentrazioni di metalli in fase disciolto, è stata filtrata 1L di acqua di mare in filtri GF/F (47 mm di diametro e porosità nominale 0.45μ). Un'aliquota di 50 ml di campione è stato recuperato in contenitori falcon, acidificato ($50\mu\text{l HNO}_3$) e conservati a T_{ambiente} destinata all'analisi dei metalli pesanti in fase disciolta, mentre il filtro è stato conservato ad una $T=-20^{\circ}\text{C}$, per le analisi metalli nel particolato. Per l'analisi dei nutrienti, i campioni sono stati prelevati in doppio direttamente dalle Niskin, in contenitori falcon (15 ml) e conservati a $T=-20^{\circ}\text{C}$.

5.2 ENEA La Spezia Unità Operativa S. Teresa

Le “carote” di sedimento sono comunemente usate come archivi storici per ricostruire gli impatti antropici negli ecosistemi marini. L’analisi di questi record rivela le alterazioni subite dall’ambiente e permette di identificare eventuali trend: è quindi uno strumento molto importante per valutare oggettivamente l’efficacia nel tempo di politiche di mitigazione. I radionuclidi naturali ed antropogenici sono caratterizzati da una funzione di input nota e la loro analisi nelle carote di sedimento permette di definire i tempi e le modalità con cui questi si sono accumulati, di datare eventuali cambiamenti nelle pressioni e negli impatti ambientali legati a processi naturali e alla presenza/assenza di politiche di protezione e mitigazione. La caratterizzazione del sito di Crotona è stata impostata con due distinti obiettivi: valutazione della distribuzione spaziale della contaminazione eventualmente presente e la ricostruzione storica del trasferimento dei rilasci antropici in mare, dove potrebbero ora costituire una sorgente di inquinamento.

Al primo obiettivo sono dedicati i campioni superficiali raccolti principalmente all’interno dell’area del SIN, mentre per la ricostruzione storica sono stati campionati diversi siti a profondità maggiori, con l’obiettivo di campionare zone con una maggiore velocità di sedimentazione e quindi una migliore capacità dei sedimenti di conservare la storia dei rilasci. Sono state campionate anche due stazioni a maggiore profondità (KR13 e KRC6) allo scopo di assicurare una valutazione dei tenori di radionuclidi caratteristici dell’area ma non soggetti ad impatto antropico.

Al momento del campionamento, tutti i campioni di sedimento sono stati soggetti ad un’analisi dosimetrica per assicurare l’assenza di livelli di concentrazione di radionuclidi significativi per la sicurezza degli operatori coinvolti mediante l’uso di un radiometro. Nessuno dei campioni prelevati ha mostrato tenori di radioattività significativi per la salute.

Campioni superficiali

Sono stati prelevati campioni superficiali in diciannove siti (Tab. 4) per la determinazione dei radionuclidi e la valutazione della presenza nei sedimenti recenti di evidenze di contaminazione da ^{226}Ra , in relazione alle attività industriali svolte negli anni scorsi sulle coste prospicienti.

Tabella 4: Coordinate delle stazioni di campionamento dei campioni superficiali ENEA

STAZIONE	Latitudine N	Longitudine E	PROFONDITA'	Peso lordo umido (g)	Colore
kr29	39°05'35.36	17°08'34.62	21.2	163.23	10YR 6/4
kr14	39°05'53.72	17°08'34.06	21	216.85	10YR 6/2
kr15	39°05'11.34	17°08'38.81	21.4	167.99	10YR 5/4
kr9	39°07'00.60	17°07'59.46	16	210.24	5Y 4/2
kr12	39°06'58.52	17°08'45.22	21.5	238.01	n.d.
KR_P5	39°06'45.51	17°08'40.81	21.2	224.76	5Y 4/1
kr13	39°06'13.78	17°08'34.43	21.1	187.21	5Y 5/2
kr16	39°06'14.42	17°09'19.89	32	216.12	10YR 5/3
kr18	39°05'16.96	17°09'35.08	33	234.83	n.d.
kr30	39°05'37.16	17°09'28.51	33	301.38	n.d.
kr17	39°05'51.70	17°09'25.89	32.8	218.88	n.d.
KR_P4	39°06'47.56	17°08'01.05	16.5	166.55	n.d.
KR_P1	39°06'52.59	17°07'37.74	14	232.40	n.d.
kr7	39°05'24.75	17°07'42.87	9.3	160.55	n.d.
kr8	39°05'10.75	17°07'58.30	9.6	170.24	n.d.
KR_P3	39°05'57.19	17°07'24.84	13.8	214.45	n.d.
KR_P2	39°06'16.31	17°07'19.52	13.2	177.00	n.d.
kr11	39°05'52.09	17°07'45.69	16.2	191.59	10YR 5/3
kr10	39°06'16.96	17°07'46.08	15.8	189.63	5Y 4/3

Carote di sedimento

I campioni di sedimento sono stati prelevati utilizzando un box corer cilindrico (diametro box 32,4 cm, altezza box 52 cm) (Tab. 5). Ogni box-corer è stato sub-campionato usando 2 sottili liner di plexiglass di 10,4 di diametro interno. Le carote di sedimento ottenute sono state tagliate in livelli di 1 cm di spessore (Fig. 13), ad eccezione della carota KR_C6 i cui tre centimetri superficiali sono stati sezionati in livelli spessi 0,5 cm. Ciascuno strato è stato conservato a temperatura ambiente in recipienti pre-pesati, per la determinazione del contenuto di acqua. Una delle due carote sub-campionate in ciascuna stazione è stata riservata alle analisi chimiche, mentre l'altra verrà utilizzata per le analisi radiometriche.

Tabella 5: Coordinate delle stazioni di campionamento delle carote di sedimento

STAZIONE	Latitudine N	Longitudine E	PROFONDITA'
KR3 (ENEA)	39°05'31.91	17°11'00.29	70
KR4 (ENEA)	39°08'26.93	17°10'03.04	54.7
KR13 (ENEA)	39°09'27.84	17°19'46.80	369
KR_C1 (ENEA)	39°11'29.09	17°10'21.06	182
KR_C6 (ENEA)	39°20'00.59	17°26'25.95	1420.3



Figura 13: Procedimento del taglio delle carote di sedimento.

Al fine di calcolare la porosità e la profondità di massa, i sub-campioni delle carote di sedimento saranno pesati e poi essiccati alla temperatura di 50°C fino al raggiungimento di un peso secco costante. Per ogni sub-campione sarà prelevata una frazione di sedimento, omogeneizzata tramite macinazione; tale frazione sarà trasferita in un contenitore a geometria standard di 10-20 g. Successivamente i campioni di sedimento saranno oggetto di analisi di spettrometria gamma, per la valutazione delle attività specifiche dei radionuclidi naturali ^{210}Pb , ^7Be , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{40}K e ^{234}Th e quelli artificiali come il ^{137}Cs . Tali analisi radiometriche permetteranno di valutare la presenza di radionuclidi naturali ma arricchiti da attività antropiche e di determinare la ricostruzione geocronologica dei rilasci di inquinanti nell'ambiente.

5.3 IBF-CNR Pisa

Prelievo e pre-trattamento dei campioni di acqua destinati alle analisi della sostanza organica disciolta

I campioni sono stati prelevati nelle 19 stazioni all'interno del SIN, in superficie e in profondità per ottenere una buona descrizione della distribuzione della sostanza organica disciolta nel SIN e in 4 stazioni (Kr13, Kr3, Kr4, Kr_C6) nell'area adiacente al SIN, caratterizzata da un minor impatto antropico.

Carbonio Organico Disciolto (DOC)

I campioni per le misure di DOC sono stati prelevati in bottiglie di polycarbonato (Nalgene) da 250 ml dopo 3 avvinamenti. Immediatamente, i campioni sono stati filtrati sotto pressione di aria ultrapura, attraverso un filtro in Nylon di porosità 0.2 μm e raccolti in bottiglie di polycarbonato (Nalgene) da 60 ml (Fig. 17), acidificati con HCl 2N fino a un pH <2 e conservati al buio e a 4°C fino al momento delle analisi. Il metodo utilizzato per la misura del DOC è l'ossidazione catalitica ad alta temperatura (HTCO), utilizzando uno Shimadzu Total Organic Carbon analyzer (TOC-Vcsn), in accordo con Santinelli et al. (2010, 2013). Tale metodo, prevede l'ossidazione a CO₂ dei composti organici presenti nel campione, seguita dalla rivelazione infrarossa della CO₂ prodotta. Prima della misura, i campioni acidificati vengono fatti gorgogliare con aria ultra pura per 3 minuti per eliminare il carbonio inorganico presente sotto forma di carbonati e bicarbonati. Vengono effettuate da 3 a 5 misure fino ad ottenere una precisione analitica dell'1% ($\pm 1\mu\text{M}$). Prima di procedere all'analisi dei campioni, viene fatta una curva di calibrazione, utilizzando soluzioni standard di ftalato di potassio nel range di concentrazione atteso per i campioni. Il bianco viene misurato ogni giorno utilizzando acqua MilliQ a basso contenuto di carbonio (2-3 μM). L'affidabilità delle misure viene controllata due volte al giorno con un campione certificato di acqua di mare, gentilmente fornito dal Prof. D. Hansell. (Università di Miami, <http://yyy.rsmas.miami.edu/groups/biogeochem/CRM.html>).



Figura 14: Apparato di filtrazione dei campioni per le analisi della DOC e CDOM in acqua di mare

Sostanza organica disciolta cromoforica (CDOM)

I campioni per le misure di CDOM sono stati prelevati in bottiglie di polycarbonato (Nalgene) da 250 ml dopo 3 avvinamenti. Immediatamente, i campioni sono stati quindi filtrati sotto pressione di aria ultrapura, attraverso un filtro in Nylon di porosità 0.2 μm , raccolti in bottiglie di vetro scuro da 150 ml e conservati al buio e a 4°C fino al momento delle analisi.

Su questi campioni saranno effettuati:

- Spettri di assorbimento da 230 a 700 nm, utilizzando uno spettrofotometro Jasco V-550 (Gonnelli et al. 2016, Retelletti Brogi et al., 2015). Lo spettro di assorbimento dell'acqua milliQ sarà utilizzato come bianco e sottratto al campione. Dagli spettri di assorbimento saranno ricavati i coefficienti di assorbimento a diverse lunghezze d'onda (254, 280, 355 nm) e lo spectral slope, parametri in grado di dare informazioni indirette su peso molecolare e grado di aromaticità delle molecole presenti nel pool della CDOM.
- Matrici di eccitazione emissione della fluorescenza (EEM). Tali matrici saranno elaborate usando l'analisi fattoriale parallela (PARAFAC) al fine di ottenere informazioni sulla presenza di sostanze di tipo umico, fulvico, proteico o sulla presenza di contaminanti organici quali gli idrocarburi policiclici aromatici (Gonnelli et al., 2016).

5.4 IAMC-CNR Capo Granitola Contaminanti nell'ecosistema (WP2 Cisas)

Campionamento zooplancton

Lo strumento è stato utilizzato in punti interni ed esterni il SIN al fine di valutare la componente mesozooplanctonica e le relazioni esistente con fattori di natura ambientale e antropica. Ulteriori due retinate di mesozooplancton sono state effettuate nell'AMP di Capo Rizzuto con lo scopo di investigare sul possibile effetto dei vincoli protezionistici sull'ecosistema planctonico. (Tab. 6; Fig. 15)

Tabella 6: Coordinate delle stazioni di campionamento dello zooplancton con il Bongo 40.

STAZIONE	Latitudine N			Longitudine E			PROFONDITA'
	gradi	primi	secondi	gradi	primi	secondi	
Kr14	17	8	35,39	39	5	50,79	21
Kr13	17	8	32,56	39	6	12,24	21
Kr17	17	9	30,7	39	5	49,51	34,6
KrP2	17	7	32,1	39	6	24,09	14
NET8	17	8	31,09	39	18	52,87	24,3
NET6	17	8	23,64	39	16	55,07	30,1
AMP3	17	10	8,46	38	55	31,65	60
AMP1	17	12	47,74	38	58	12,93	76

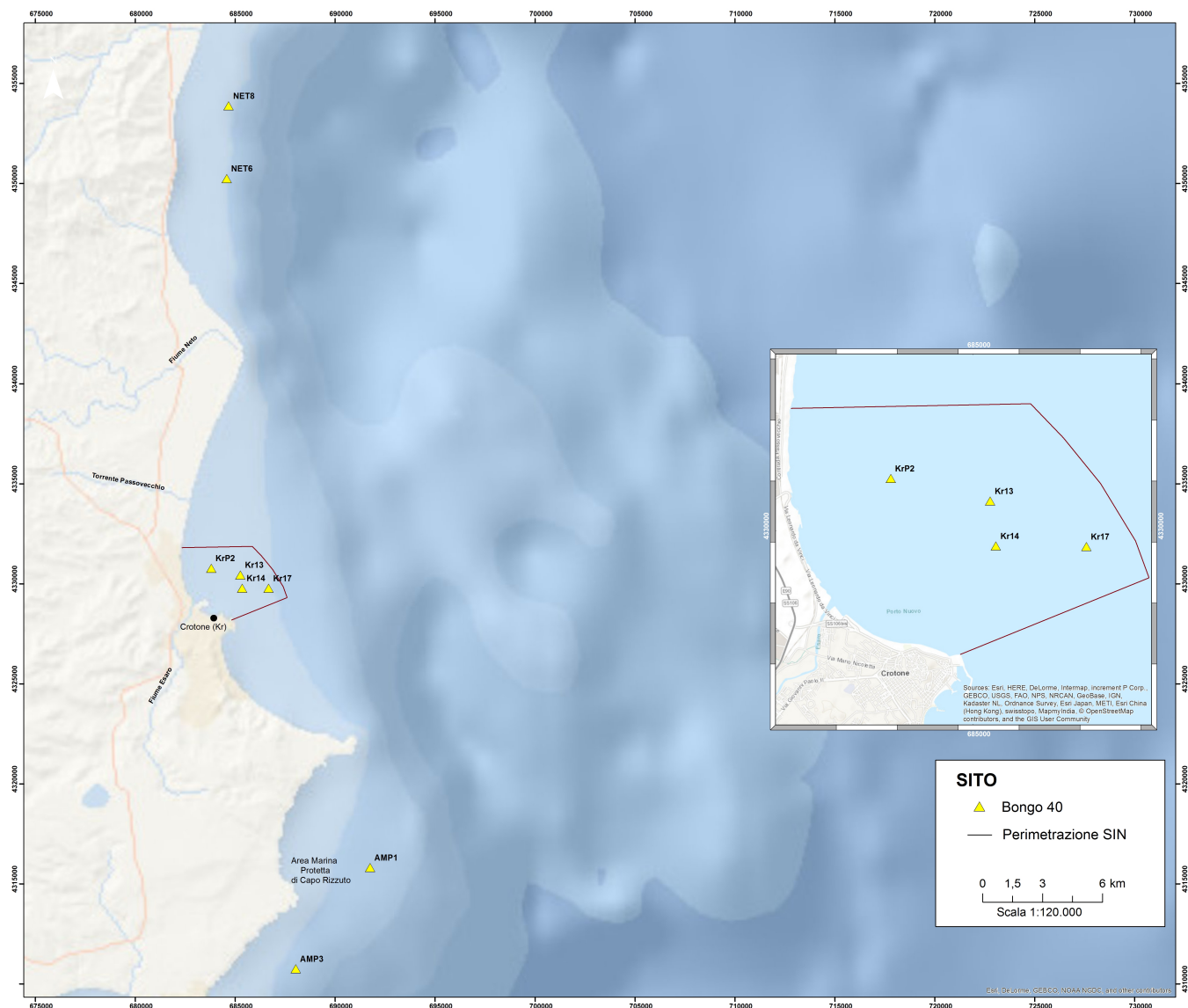


Figura 15: Punti di campionamento di mesozooplankton con Bongo 40 nelle zone interne ed esterne al SIN di CROTONE ed all'interno dell'AMP di Capo Rizzuto.

Stima del popolamento ittico locale

Nell'ambito della campagna Cisas_2 Crotona, il SIN è stato investigato con il sistema BRUV in 6 siti, 3 all'interno e 3 all'esterno del SIN, ad una profondità di 15-20 metri, al fine di investigare lo stato del popolamento ittico in relazione ai fattori ambientali e alle pressioni antropiche insistenti nell'area oggetto dello studio. In aggiunta, 3 campionamenti sono stati effettuati nell'AMP di Capo Rizzuto (profondità 26-29) con lo scopo di confrontare i dati raccolti con quelli provenienti da un'area a basso impatto antropico derivante dalle attività di prelievo delle risorse alieutiche. (Tab. 7; Fig. 16)

Tabella 7: Coordinate delle stazioni di acquisizione con BRUV Crotone e AMP Capo Rizzuto

STAZIONE	Latitudine N			Longitudine E			PROFONDITA'
	gradi	primi	secondi	gradi	primi	secondi	
BRUV1	39	7	3,27	17	8	9,71	16,88
BRUV2	39	6	20,2	17	7	45,01	15,32
BRUV3	39	5	11,16	17	8	24,33	16,87
BRUV4	39	15	9,27	17	7	33,22	19,25
BRUV5	39	16	49,37	17	7	39,6	19,1
BRUV6	39	18	58,72	17	8	6,57	18,31
AMP1	38	59	56,99	17	11	55,14	28,17
AMP2	38	56	33,81	17	9	56,48	27,4
AMP3	38	55	48,5	17	9	3,05	26,74

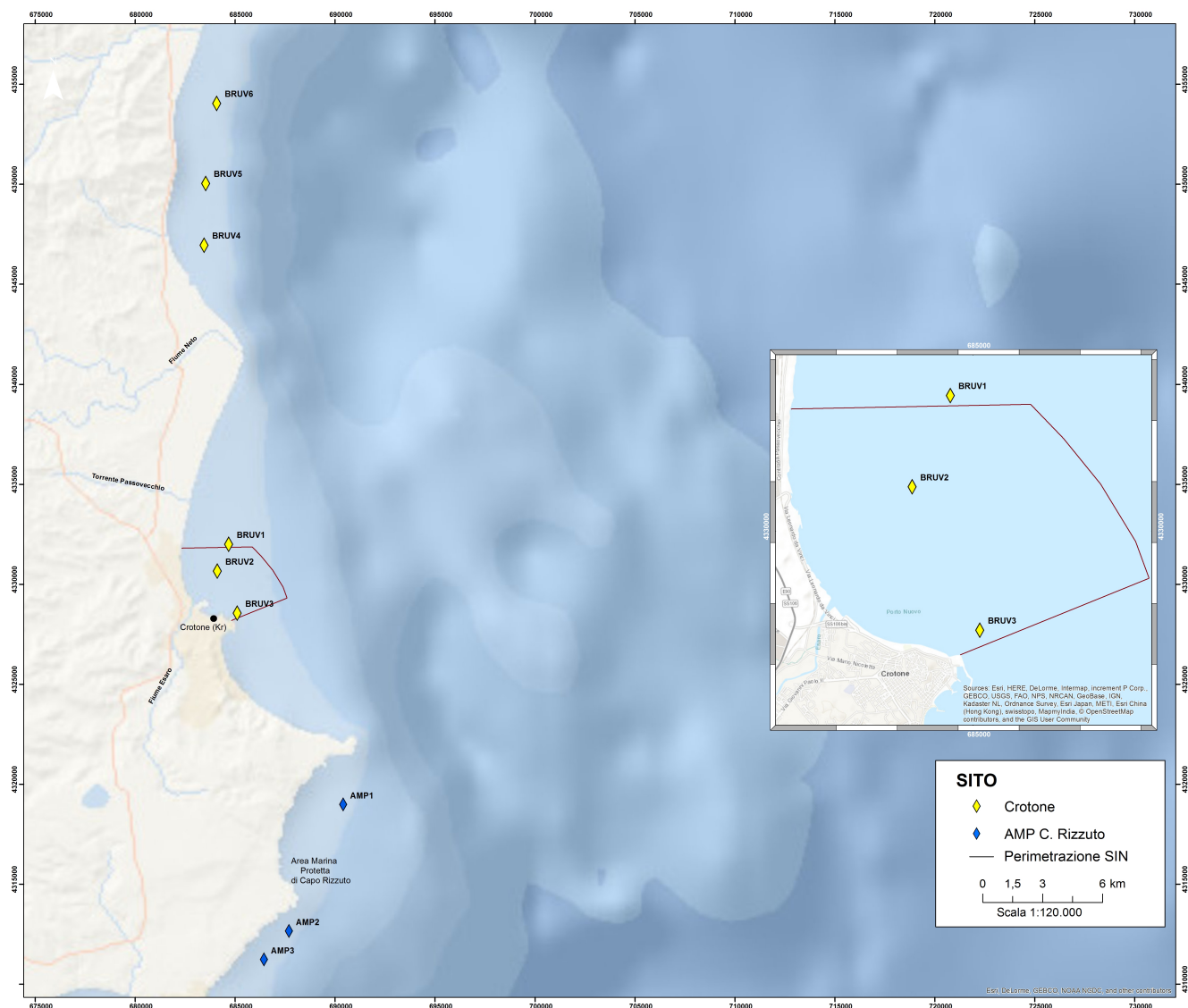


Figura 16: Distribuzione spaziale dei punti nelle zone interne ed esterne al SIN di Crotona e nell'AMP di Capo Rizzuto, in cui la strumentazione BRUV è stata utilizzata per l'acquisizione di video ad alta risoluzione finalizzata alla stima dello stato del popolamento ittico locale.

6. Ringraziamenti

Nell'ambito della campagna oceanografica CISAS_2, Crotona, condotta dall'IAMC-CNR di Capo Granitola nel periodo 07-12 dicembre 2017, si ringrazia la Capitaneria di Porto di Crotona per il supporto tecnico mostrato nell'iter procedurale delle richieste di autorizzazione per lo svolgimento delle attività di campionamento e per la celerità nel rilascio delle relative Ordinanze. Inoltre, tutti i risultati legati alla realizzazione delle attività di campionamento sono stati raggiunti grazie alla fattiva collaborazione e disponibilità del Comandante Massimo Colorito e del suo equipaggio, mostrate al capo missione ed al personale scientifico coinvolto, durante tutte le attività di lavoro. A tutti loro, pertanto, viene mostrato il più vivo ringraziamento.

7. References

- Cannata, C. B., Cianflone, G., Vespasiano, G., De Rosa, R., 2016. Preliminary analysis of sediments pollution of the coastal sector between Crotona and Strongoli (Calabria - southern Italy). *Rend. Online Soc. Geol. It.*, 38, 17-20.
- Messina, A., Russo, S., Borghi, A., Colonna, V., Compagnoni, R., Caggianelli, A., Fornelli, A. & Piccarreta, G., 1994. Il Massiccio della Sila, Settore settentrionale dell'Arco Calabro-Peloritano (The Sila Massif, northern sector of the Calabrian-Peloritan Arc). *Boll. Soc. Geol. It.*, 113, 539–586.
- Perri, F., Critelli S., Dominici, R., Muto, F., Tripodi, V., Ceramicola, S., 2012. Provenance and accommodation pathways of late Quaternary sediments in the deep-water northern Ionian Basin, southern Italy. *Sedimentary Geology*, doi: 10.1016/j.sedgeo.2012.01.007.
- Rebesco, M., Neagu, R. C., Cuppari, A., Muto, F., Accettella, D., Dominici, R., Cova, A., Romano, C., Caburlotto, A., 2009. Morphobathymetric analysis and evidence of submarine mass movements in the western Gulf of Taranto (Calabria margin, Ionian Sea). *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)*, 98,791–805.
- Gonnelli M., Galletti Y., Marchetti E., Mercadante L., Retelletti Brogi S., Ribotti A., Sorgente R., Vestri S., Santinelli C. (2016). Dissolved organic matter dynamics in surface waters affected by oil spill pollution in East Ligurian Sea: Results from the Serious Game exercise. *Deep Sea Research II*, 133, 88-99.
- Passow U. (2002). Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments *Progress in Oceanography*, 55 (3), 287-333.
- Retelletti Brogi S., Gonnelli M., Vestri S., Santinelli C. (2015) Biophysical processes affecting DOM dynamics at the Arno River mouth (Tyrrhenian Sea). *Biophysical Chemistry*, 197 1-9.
- Santinelli C., Hansell D.A., Ribera d'Alcalà, M. (2013) Influence of stratification on marine dissolved organic carbon (DOC) dynamics: The Mediterranean Sea case. *Progress in Oceanography*, 119, 68-77, doi.org/10.1016/j.pcean.2013.06.001.
- Santinelli C., Nannicini L., Seritti A., (2010). DOC dynamics in the meso and bathypelagic layers of the Mediterranean Sea. *Deep Sea research II*, 57, 1446-1459, doi: 10.1016/j.dsr2.2010.02.014.