

Monitoraggio marino lungo le coste della Provincia di Brindisi

Colao F., Del Bugaro D., Palucci A.

ENEA FIM-FISLAS Frascati



Indice

Introduzione.....	3
Spettrofluorimetro CASPER	4
Procedura per analisi dei dati	6
LIDAR Fluorosensore	9
Procedura per analisi dei dati	11
Risultati.....	13
Analisi della distribuzione del DOM.....	13
Analisi della distribuzione delle sostanze <i>protein-like</i>	20
Analisi della distribuzione della biomassa	22
Discussione.....	26
Conclusioni.....	27
Appendice 1	28
Eccitazione 266nm	28
Eccitazione 405nm	29
Appendice 2.....	32
Referenze	32

Introduzione

La campagna marina, effettuata nelle acque costiere della provincia di Brindisi, si inquadra in un compito più vasto assegnato all'ENEA, attuatore la Sezione FISLAS di Frascati, con l'obiettivo di eseguire un monitoraggio per la valutazione dell'inquinamento ambientale del territorio brindisino a rischio utilizzando tecniche di indagine laser locali e remote del suolo, dell'aria e delle acque.

Per assolvere al compito di monitoraggio delle acque, la sezione FISLAS ha trasferito con il proprio laboratorio mobile di telerilevamento laser ENVILAB (ENVironmental LABoratory) un lidar fluorosensore e un fluorimetro a doppia eccitazione laser (Casper), che sono stati successivamente installati su una Motovedetta della Guardia Costiera di Brindisi. Questi apparati laser, sviluppati presso la Sezione FISLAS in ambito di programmi nazionali ed internazionali, sono stati già utilizzati in precedenti campagne oceanografiche o su acquiferi interni.

Il primo strumento, il lidar fluorosensore, permette di effettuare un monitoraggio a distanza (senza contatto) della superficie marina, mentre il Casper è dedicato all'analisi delle acque in-situ. Entrambi gli strumenti operano misurando la fluorescenza stimolata dalla luce laser e permettono di determinare in tempo reale il contenuto di gruppi fluorescenti di sostanze organiche disciolte o sospese nelle acque. Questa tecnica viene riconosciuta come tecnica speditiva nella fase conoscitiva di vaste zone marine in accordo con le indicazioni definite dal decreto legislativo 11 Maggio 1999 n° 152 - allegato 2.

La campagna marina è iniziata lunedì 25/03/2008 ed è terminata il 28/03/2008 ed ha riguardato le aree protette a nord di Brindisi fino al limite settentrionale della provincia (località di Torre Canne) e la zona a sud, con particolare attenzione alla area prospiciente la zona industriale di Cerano. Le buone condizioni climatiche incontrate hanno permesso di effettuare quattro giorni di navigazione completa in mare. In questo periodo è stato possibile eseguire un lavoro dettagliato e ripetuto di monitoraggio delle aree investigate.

Spettrofluorimetro CASPER

Apparato sperimentale

Lo strumento CASPER, sviluppato nell'ambito del progetto di ricerca RIADE finanziato dal MIUR (PON del bando 2001) per l'analisi di acquiferi affetti dalla desertificazione del territorio, è una versione compatta e trasportabile di spettrofluorimetro laser a doppia eccitazione. La tecnica di misura implementata è la fluorescenza laser indotta, già largamente utilizzata nel nostro laboratorio per la elevata sensibilità e specificità, oltre che per la possibilità di effettuare misure direttamente in campo senza trattamento del campione¹. In questo apparato si è scelto di adottare una doppia eccitazione in modo tale da eccitare e conseguentemente rivelare l'emissione in fluorescenza di famiglie di composti organici sospesi e disciolti che si trovano nelle acque marine. In particolare, il laser operante nell'UV a 266nm permette di eccitare i gruppi aromatici derivati dalla lavorazione del petrolio, sostanze proteiche naturali come tirosine e triptofani, sostanze umiche e fulviche, mentre il laser a 405 nm consente di misurare i pigmenti clorofilliani quali ad esempio clorofilla-a, fico eritrina, ficocianina. In Figura 1 è mostrato l'apparato mentre i suoi dettagli costruttivi sono riportati nel riferimento².



Figura 1. Spettrofluorimetro Casper

Lo strumento preleva continuamente acqua di mare superficiale (0 – 10cm) mediante un apposito sistema di carico delle cuvette di misura, quindi un'aliquota del campione è analizzata tal quale senza alcun trattamento né filtraggio seguendo il protocollo di misura descritto più avanti. Questo modo di procedere ha lo svantaggio relativo di mostrare tutte assieme le caratteristiche ottiche dell'acqua analizzata poiché non né seleziona alcun componente, esso ha tuttavia il grande vantaggio di poter eseguire un numero assai elevato di misure, garantendo così una mappatura statisticamente significativa dell'area costiera investigata.

Acquisizione dati

L'acquisizione dei dati prevede la memorizzazione dell'intero spettro di emissione, dello spettro di background utilizzato per la sottrazione dei conteggi a vuoto, ed infine e di parametri strumentali ancillari.

Protocollo di misura

Il protocollo seguito nell'effettuazione delle misure con lo spettrofluorimetro CASPER prevede i seguenti passaggi:

- Riempimento continuo di un recipiente (buffer) della capienza di $V=2$ l mediante pompa di aspirazione a membrana di acqua di mare con flusso pari a circa $\phi=6.5$ l/min. Una parte dell'acqua del recipiente di buffer è utilizzata per il riempimento delle cuvette di misura, la parte restante è espulsa da un rubinetto di scarico del sovrappieno. Dato il flusso in ingresso e la capacità complessiva di buffer e dei tubi di carico, si considera che il tempo necessario ad acquisire un campione indipendente e scorrelato dal precedente sia circa $\tau = 3V/\phi$;
- Flussaggio delle cuvette di misura dal recipiente di buffer per un tempo di circa 30s;
- Riempimento delle cuvette di misura dal recipiente di buffer;
- Misura del background con tempo di integrazione di 500 ms; in questo passaggio si dà modo a bollicine ed idrosoli di assestarsi nella cuvette, con tempo di attesa di 5s;
- Accensione dei laser e misura con tempo di integrazione di 500 ms;
- Acquisizione e media su 10 misure;
- Salvataggio su supporto di memorizzazione di massa;
- Attesa di ripristino per un tempo di 10 s.

Al termine del salvataggio il sistema inizia un nuovo flussaggio al secondo punto della procedura sopra descritta.

Procedura per analisi dei dati

Le due laser con lunghezze d'onda di eccitazione di CASPER consentono di caratterizzare le acque in termini di:

- presenza di sostanze proteiche (tirosine e triptofani, essudati) mediante misura dell'emissione di fluorescenza a 330nm e 360nm eccitata con luce UV a 266nm;
- concentrazione di sostanza organica colorata (acidi umici e fulvici) mediante misura dell'emissione di fluorescenza a 450nm eccitata con luce UV a 266nm;
- concentrazione di sostanza organica colorata mediante misura dell'emissione di fluorescenza a 450nm eccitata con luce VS a 405nm;
- riconoscimento di speciali specie algali mediante misura dell'emissione di fluorescenza di pigmenti accessori da 550 a 650nm eccitata con luce VS a 405nm;
- concentrazione di microalghe mediante misura dell'emissione di fluorescenza delle clorofilla a 680nm eccitata con luce VS a 405nm.

Significato eco/biologico delle emissioni spettrali

In prima approssimazione tracciamo la seguente mappa di correlazioni utili ad individuare il significato delle analisi presentate nel seguito:

DOM (Dissolved Organic Matter) è correlato con la dispersione nelle acque di materia organica fluorescente, in genere si osserva un incremento del DOM in condizioni di alterate concentrazioni di nutrienti per esempio dovuto all'apporto di infiltrazioni di acque dolci dalla terraferma qualitativamente ricche di sostanze nutrienti. Valori tipici per acque costiere sono 0.1 – 1 mg/l. Nel caso di siti affetti da scarichi urbani questi valori possono aumentare oltre 10 mg/l.

TIR e TRI TIROSINE e TRIPTOFANI è correlato con la normale attività biologica della flora marina, sono generalmente prodotti di degrado delle cellule di alghe, il cui incremento può correlarsi con il periodo di senescenza della biomassa. Valori tipici per acque costiere espresso in unità Raman sono 0.1 – 1 UR.

IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) un'alterazione importante di DOM, TIR e TRI può essere collegata al rilascio idrocarburi a seguito di attività industriali, commerciali o turistiche. In caso di presenza di queste sostanze, la cui emissione spettrale cade nel vicino UV e nel blu, l'emissione fluorescente nella banda del DOM, TIR e TRI viene alterato notevolmente. Gli IPA sono generalmente stratificati nello stato superficiale delle acque, e la loro presenza porta significative alterazioni spettrale dell'emissione di fluorescenza eccitata nell'UV.

CHL Clorofilla-a è correlato con la presenza di alghe verdi nella colonna d'acqua investigata. Valori tipici per acque costiere sono da 0.1 a 5 mg/l.

Trattamento e rappresentazione dei dati

L'analisi dati per il canale ad eccitazione UV a 266nm è stata effettuata secondo la procedura illustrata:

1. lettura delle ampiezze di conteggio spettrale a vuoto (spettro di fondo o background) nell'intervallo tra 250 e 750nm;
2. sottrazione dello spettro di fondo;
3. calibrazione radiometrica mediante lampada di riferimento tracciata NIST (Mod. Ocean Optics DH2000).
4. calcolo delle ampiezze di emissione spettrale sulle bande:
 - a. 330nm rappresentativa per TIR (tirosina)
 - b. 360nm rappresentativa per TRI (triptofani)
 - c. 450nm rappresentativa per DOM (sostanza organica disciolta)
 - d. 680nm rappresentativa per CHL (biomassa)
5. normalizzazione mediante rapporto rispetto all'emissione Raman a 292nm;
6. georeferenziazione dei dati spettrali;
7. tassellazione dell'area geografica di interesse con celle di misura di forma esagonale disposte in modo da ricoprire con continuità e connessione il percorso dell'imbarcazione;
8. calcolo del valore medio aritmetico in ciascuna cella;
9. reporting su base cartografica ottenuta da www.google.earth
10. rendering realizzato riportando il dato di fluorescenza in falsi colori sopra la base cartografica di riferimento.

L'analisi dati per il canale ad eccitazione VS a 405nm è stata effettuata in maniera simile a quella illustrata ai punti da 1 a 10 precedenti con i seguenti adattamenti:

- l'intervallo spettrale considerato è tra 400 e 750nm;
- la normalizzazione è fatta mediante il rapporto con l'emissione Raman a 465nm.

La rappresentazione in falsi colori si realizza a partire da una palette con sfumature dal blu al rosso, quindi si indicizza ciascun colore della palette con un numero (indice). Analogamente si divide l'intervallo di variazione del dato da rappresentare in un numero di sottointervalli pari all'estensione della palette e si assegna univocamente ciascun intervallo all'indice della palette. Ciò consente di creare per ciascun tipo di dato acquisito una vista georeferenziata e sinottica. Nel seguito concentriamo la nostra attenzione sulle mappe indicizzate che riportano la concentrazione assoluta di CDOM eccitato nell'UV e per la Clorofilla eccitata a 405 nm, mentre per tutti gli altri canali di fluorescenza si riportano mappe indicizzate con concentrazioni espresse in unità Raman.

Calibrazione da UR a concentrazioni assolute

È stata eseguita una calibrazione con sostanze standard per alcune bande spettrali corrispondenti a CDOM (@ 440 nm eccitata a 266 nm) e della Chla (@ 680 nm eccitata a 405 nm). In Tabella 1 sono riportati i coefficienti utilizzati per convertire le unità Raman in concentrazioni assolute.

Tabella 1 – Fattori di calibrazione per le due sostanze in esame

Sostanza	A	B	C	Unità di misura	Standard
Chla	0.295	-0.0214	-	µg/l	SIGMA-Aldrich, Clorofilla-a da spinaci C-5753
CDOM ¹	0.472	-1.004	-	mg/l	SIGMA-Aldrich, Acido umico 53680 disciolto in acqua Milli-Q
	0.0405	0.0545	-0.005		

¹ Nel caso del CDOM sono presenti due modelli di calibrazione uno lineare a due parametri A e B ovvero $Y = A X + B$, l'altro a tre parametri A, B e C quadratico $Y = A X^2 + B X + C$. Si applica il primo modello per convertire concentrazioni di CDOM che hanno valori maggiori di 3UR, mentre si utilizza il modello quadratico per convertire concentrazioni di CDOM che hanno valori in minori di 3UR.

E' infine da osservare che sia la calibrazione del DOM che quella per la clorofilla sono affette da un errore sistematico, dovuto al fatto che le soluzioni di riferimento sono realizzate mediante sostanze standard di laboratorio che in qualche caso si sono rivelate poco rappresentative della distribuzione naturale del pool delle sostanze umiche, come anche della varietà e concentrazione delle specie algali autoctone. Comunque, sulla base delle esperienze maturate in altre campagne di misura³ si stima che l'errore sistematico non sia superiore al 10%.

LIDAR Fluorosensore

Apparato sperimentale

Il lidar fluorosensore è uno strumento dedicato al monitoraggio marino che permette di effettuare un controllo ambientale a distanza, senza contatto ed in tempo reale di vaste aree. L'apparato è stato sviluppato nell'ambito di un progetto di ricerca del PNRA (Programma di Ricerca in Antartide), ed è stato precedentemente impiegato sia per il monitoraggio degli ecosistemi marini^{4,5}, che per l'analisi di bacini affetti da scarichi industriali o da attività antropiche^{6,7}. Le speciali caratteristiche costruttive di questo apparato ne consentono un uso versatile, come dimostrato dal fatto che questo lidar è stato installato su vari vettori marini di piccole e grandi dimensioni^{6,7,8}. In Figura 2 è mostrato l'allestimento utilizzato per la presente campagna di misure, che ha visto l'apparato lidar fluorosensore installato su una motovedetta della Capitaneria di Porto di Brindisi; si può osservare un telo di protezione sul corpo principale dello strumento, e lo specchio esterno per l'invio e la ricezione dei segnali ottici.



Figura 2. Apparato Lidar fluorosensore (a sinistra) installato sulla motovedetta della Guardia Costiera di Brindisi.

Il trasmettitore di potenza Nd:YAG operante nell'UV a 355 nm, genera un fascio laser che eccita la fluorescenza di gruppi aromatici (derivati dalla lavorazione del petrolio), sostanze umiche, fulviche, e pigmenti clorofilliani (clorofilla-a, fico eritrina, ficocianina). I dettagli costruttivi dell'apparato sono riportati nel riferimento⁸. A differenza dello spettrofluorimetro Casper, il lidar fluorosensore effettua un monitoraggio lungo il percorso della motonave senza prelievo di campioni di acqua. Per questa campagna sono stati predisposti otto canali spettrali di acquisizione corrispondenti a rispettive bande spettrali (Tabella 2). I dati lidar sono complementati da misure ancillari realizzate mediante un radiometro per la misura della radianza solare e un GPS, Ashtech modello GG24 GPS+GLONASS per la georeferenziazione dei dati acquisiti.

Tabella 2. Bande spettrali utilizzate per il monitoraggio delle acque costiere di Brindisi

Canale	Banda	Assegnazione
1	F380	Residuo sostanze umiche
2	F403	Diffusione Raman dell'acqua
3	F430	Sostanze umiche
4	F450	Sostanze umiche

5	F580	Pigmento algale (ficoeritrina)
6	F630	Pigmento algale (ficocianina)
7	F650	Residuo fluorescenza algale
8	F680	Pigmento algale (clorofilla-a)

Acquisizione dati

L'elettronica di controllo dei rivelatori permette (1) il controllo della tensione dei rivelatori fotomoltiplicatori, (2) l'acquisizione della fluorescenza emessa anche in presenza di luce diurna si realizza mediante un sistema proprietario di cancellazione del fondo⁹. Tra una determinazione e la successiva viene effettuata una misura di calibrazione interna del rivelatore con un diodo di riferimento. I segnali provenienti dai diversi canali spettrali vengono acquisiti insieme a quelli provenienti dagli strumenti ancillari.

Procedura per analisi dei dati

Il lidar fluorosensore eccita l'acqua di mare con una singola frequenza di emissione a 355 nm, e in ricezione effettua una separazione della fluorescenza in componenti spettrali con l'uso di filtri a banda stretta. Ciò consente di caratterizzare le acque in termini di:

- presenza di sostanze organiche derivate dalla lavorazione del petrolio (IPA) disperse sulla superficie marina mediante la misura della emissione di fluorescenza a 380nm;
- stima della trasparenza delle acque mediante la misura del segnale Raman dell'acqua a 403nm;
- concentrazione della sostanza organica colorata CDOM mediante misura dell'emissione di fluorescenza a 450nm;
- riconoscimento di speciali specie algali mediante misura dell'emissione di fluorescenza di pigmenti a 580 e 630 nm;
- concentrazione della biomassa di microalghe mediante misura dell'emissione di fluorescenza delle clorofilla a 680nm.

Il cammino di estinzione in acqua delle lunghezze d'onda del fascio laser e dei segnali emessi, permette di effettuare la misura sullo strato superficiale fino a profondità di circa 10 – 20 m.

Trattamento e rappresentazione dei dati

L'analisi dati per ogni canale acquisito è stata effettuata secondo la procedura illustrata:

1. estrazione delle ampiezze di emissione spettrale sulle bande:
 - a. 430 nm rappresentativa per DOM (sostanza organica disciolta)
 - b. 450 nm rappresentativa per DOM (sostanza organica disciolta)
 - c. 580 nm rappresentativa per pigmenti algali (ficoeritrina)
 - d. 630 nm rappresentativa per pigmenti algali (ficocianina)
 - e. 680 nm rappresentativa per CHL (biomassa)
2. normalizzazione delle ampiezze spettrali rispetto all'emissione Raman a 403nm;
3. georeferenziazione dei dati spettrali;
4. tassellazione dell'area geografica di interesse mediante celle di misura di forma esagonale disposte in modo da ricoprire con continuità e connessione il percorso della imbarcazione;
5. calcolo del valore medio aritmetico in ciascuna cella;
6. reporting su base cartografica ottenuta da www.google.earth
7. rendering realizzato riportando il dato di fluorescenza in falsi colori sopra la base cartografica di riferimento.

La rappresentazione in falsi colori è effettuata seguendo la stessa procedura descritta per i dati del Casper.

I dati lidar normalizzati al rispettivo segnale Raman si esprimono in unità di rapporti spettrali (SR); queste unità non sono direttamente confrontabili le unità Raman, perchè diversamente da quanto accade con lo strumento CASPER, non sono corrette per le differenti sensibilità spettrali dei vari canali di acquisizione ottica del lidar, e richiedono pertanto di essere calibrate.

Calibrazione da SR a unità Raman

I dati lidar in unità di rapporti spettrali sono stati calibrati effettuando un confronto con i dati acquisiti con il Casper nelle stesse acque sia per la banda spettrale del CDOM che per la Chl-a. In Tabella 3 sono riportati i coefficienti di conversione, mentre in Figura 3 è mostrata la correlazione tra le misure effettuate dai due strumenti per il canale della clorofilla. Il tratto in grassetto di Figura 3 della linea di best fit corrisponde all'intervallo di dati LIDAR interpolati, mentre il tratto a linea sottile corrisponde all'intervallo di dati LIDAR estrapolati.

Tabella 3 – Fattori di calibrazione per il Lidar Fluorosensore

Sostanza	A	B	Unità di misura
Chla	0.663	0.022	UR
CDOM	0.0635	0.075	UR

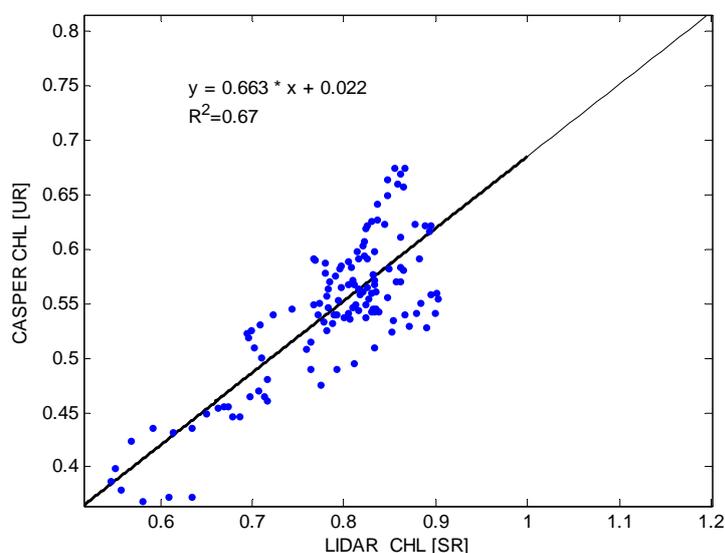


Figura 3. Correlazione tra CHL misurato con CASPER (Unità Raman) e CHL misurato con il lidar (Rapporti di Conteggi di Canale Spettrale).

Risultati

Analisi della distribuzione del DOM

Alla parte fluorescente della sostanza organica disciolta contribuiscono tanto cause naturali dovute al dilavamento del terreno ed al rilascio delle sostanze in esso contenute, quanto cause antropiche dovute agli scarichi urbani o industriali. La distribuzione del DOM è stata valutata sul canale di emissione tra 450nm e 500nm con il lidar remoto ed eccitazione UV a 355 nm, e con CASPER con eccitazione a 266 nm. Le determinazioni di entrambi gli strumenti sono date in unità assolute [mg/l] mediante la

calibrazione è stata effettuata in laboratorio con soluzioni di riferimento in accordo a quanto descritto precedentemente.

Monitoraggio del 25/02/2008

Nella Figura 4 è mostrata la distribuzione della sostanza organica disciolta misurata con il lidar nel transetto dal porto di Brindisi verso la zona di Cerano e ritorno. Si osserva una progressiva riduzione del carico di DOM quando si passa dalle acque del porto a quelle della costa senza variazioni significative di DOM nei pressi della centrale.

Il funzionamento del Casper non è risultato ottimizzato per questo giorno.

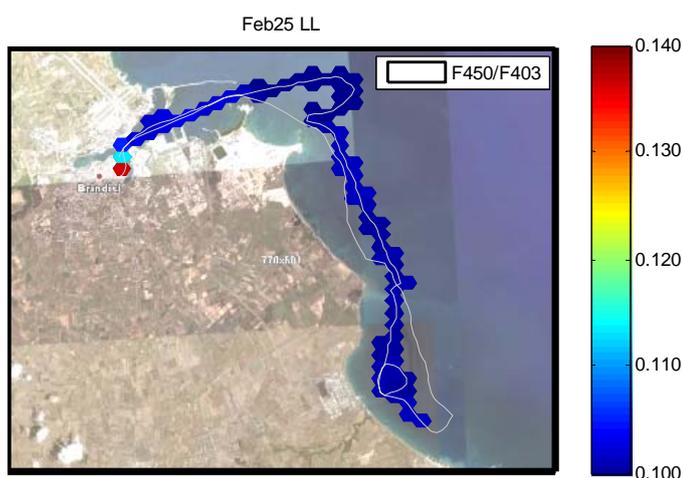


Figura 4. Distribuzione del CDOM [mg/l] con emissione F450 misurata con il Lidar Fluorosensore [25/02/08].

Monitoraggio del 26/02/2008

In questo giorno è stato effettuato un transetto da sud verso nord, davanti al porto di Brindisi, partendo dalla zona di Cerano e raggiungendo l'area marina di Torre Guaceto. In Figura 5 e Figura 6 sono riportate le distribuzioni misurate lungo il percorso rispettivamente con il lidar fluorosensore e con Casper. I valori di concentrazione di DOM diminuiscono notevolmente dopo l'uscita dal porto e si mantengono mediamente costanti nelle zone investigate. Le variazioni tra i percorsi di andata e ritorno

sono dell'ordine del 10%, e sono attribuite a variazioni climatiche (temperatura, illuminazione) ed ambientali (correnti) in grado di alterare il contenuto medio.

Per quanto riguarda la tendenza generale, si osserva un sostanziale accordo tra i dati acquisiti col lidar e quelli di Casper, mentre le differenze osservate sono dovute alla diversità delle modalità di campionamento: mentre Casper preleva il solo campione superficiale, il lidar effettua una misura integrata spazialmente fino a diversi metri di profondità.

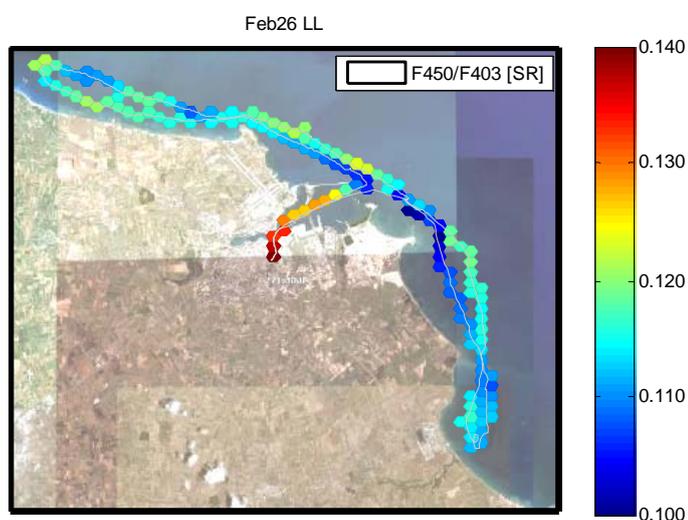


Figura 5. Distribuzione del CDOM [mg/l] con emissione F450 misurata con il Lidar Fluorosensore [26/02/08].

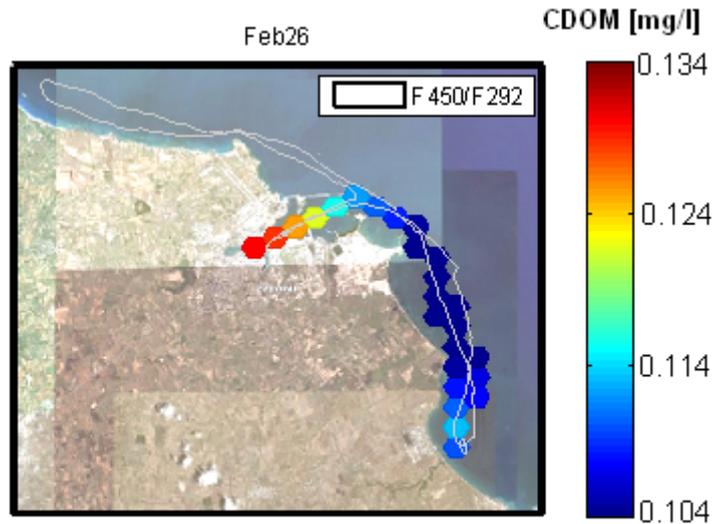


Figura 6. Distribuzione del CDOM [mg/l] con emissione F450 misurata con il Casper [25/02/08]

Monitoraggio del 27/02/2008

Questo giorno è stato dedicato ad esaminare la parte nord della provincia di Brindisi fino al suo confine settentrionale in località Torre Canne. In Figura 7 e in Figura 8 sono riportate per confronto le distribuzioni acquisite con i due strumenti. Come per i giorni precedenti e con l'eccezione della zona del porto, non si osservano situazioni anomale e le variazioni sono locali e contenute entro fluttuazioni di pochi punti percentuali. Confrontando i dati ottenuti nelle aree di interesse naturalistico subito a ridosso della parte settentrionale di Brindisi, con quelli a più elevato impatto antropico al limite settentrionale della provincia, si osservano concentrazioni con valori mediamente bassi e a piccola dinamica; ciò comporta che non si sono osservate aree con alterazioni significative.



Figura 7. Distribuzione del CDOM [mg/l] con emissione F450 misurata con il Lidar Fluorosensore [27/02/08].



Figura 8 . Emissione del DOM a 450nm con eccitazione UV [27/02/08].

Feb27



Figura 9. Emissione del DOM a 500nm con eccitazione VIS [27/02/08].

A conferma di quanto presentato precedentemente, osserviamo che anche le emissioni fluorescenti a 500nm effettuate con eccitazione a 405 nm sono in accordo con quelle ottenute nell'altro canale spettrale ed in giorni precedenti (26/02): in questo caso la concentrazione misurata di DOM si assesta intorno a 0.4UR (Figura 9).

Monitoraggio del 28/02/2008

Il giorno 28/02/2008 è stata ripetuta la zona prospiciente alla centrale elettrica di Cerano. Come per i giorni precedenti gli andamenti acquisiti con i due strumenti (Figura 10 e Figura 11) hanno registrato bassi valori di DOM con aumenti locali del 10%.

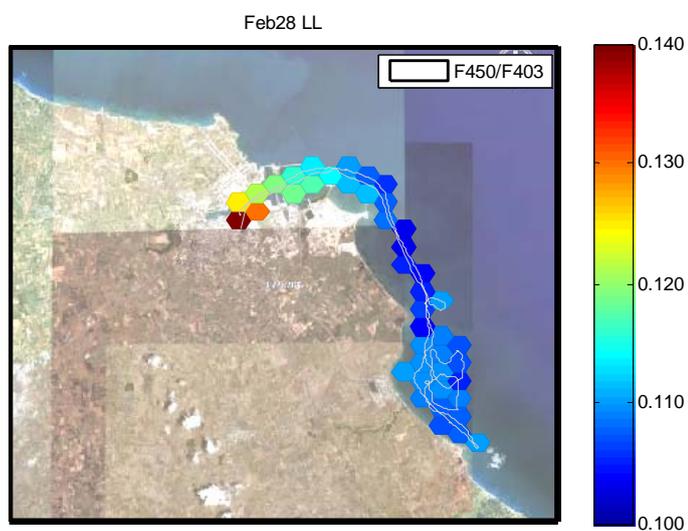


Figura 10. Distribuzione del CDOM [mg/l] con emissione F450 misurata con il Lidar Fluorosensore [28/02/08].

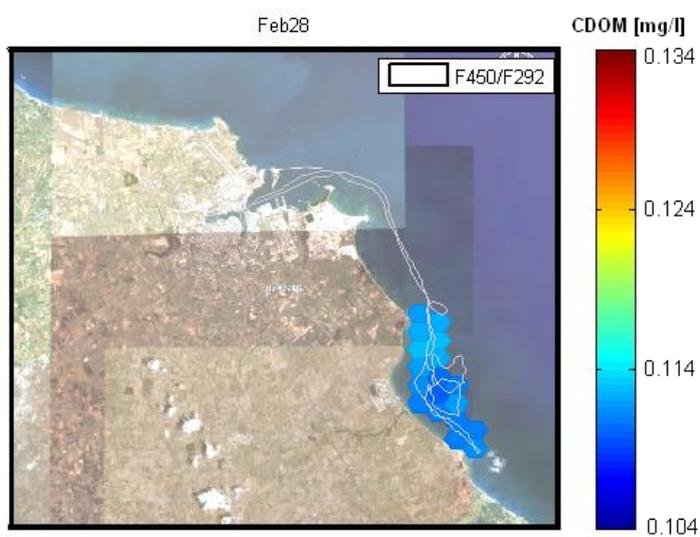


Figura 11. Emissione del DOM a 266nm con eccitazione VIS [28/02/08].

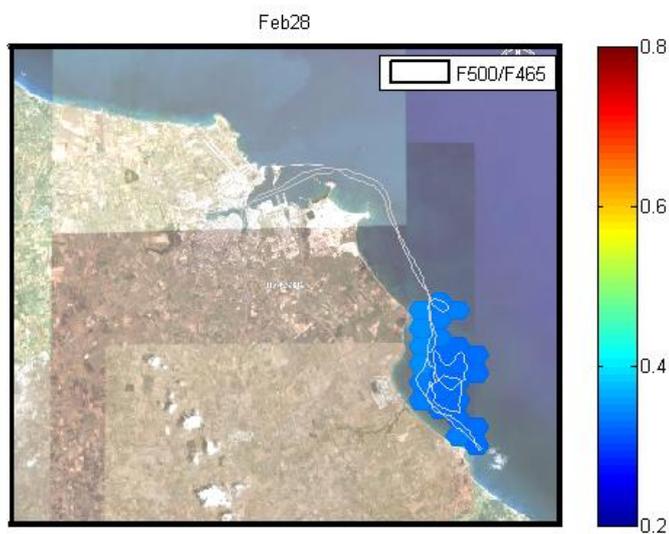


Figura 12. Emissione del DOM a 500nm con eccitazione VIS [28/02/08].

Anche in questo caso le emissioni fluorescenti a 500nm effettuate con eccitazione a 405 nm sono in accordo con quelle ottenute nell'altro canale spettrale, ed il DOM misurato ha una concentrazione che si assesta intorno a 0.4UR (Figura 9).

Analisi della distribuzione delle sostanze *protein-like*

Le sostanze *protein-like* sono ricavate dalle bande a 330nm e 360nm degli spettri di eccitazione UV.

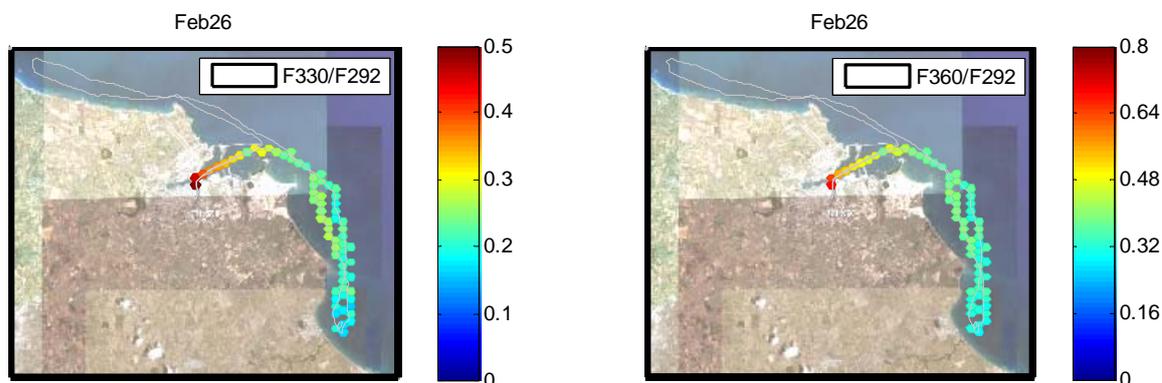


Figura 13. Emissione a 330nm e a 360nm con eccitazione UV del giorno 26/02/08

Per il giorno 26/02/08 osserviamo che, a parte i differenti valori numerici della scala di colore, gli andamenti sulle due bande a 330 e 360nm sono strettamente correlati, evidenziando che l'origine della fluorescenza misurata proviene dalla medesima sorgente (Figura 13).

Poiché la correlazione sull'area fuori dal porto è diversa da quella dentro il porto si deduce una differente natura delle sostanze che emettono nella regione spettrale dell'UV. Ciò fornisce l'evidenza di un'alterazione delle acque del porto in relazione alle attività portuali medesime. Vista l'insistenza in detta area di allevamenti di mitili, risulta opportuno effettuare ulteriori analisi dedicate a questa area da eseguire con metodiche convenzionali.

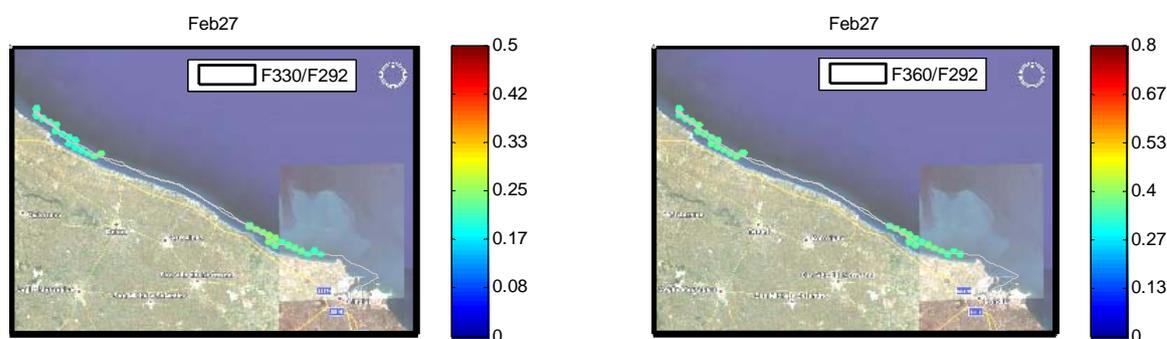


Figura 14. Emissione a 330nm e a 360nm con eccitazione UV del giorno 27/02/08

Le emissioni fluorescenti del 27/02 sono in accordo con quelle del giorno precedente seppure in differenti aree geografiche (Figura 14). In particolare si possono mettere a confronto i dati ottenuti sulle aree di interesse naturalistico subito a ridosso della parte settentrionale di Brindisi sia in quella a più elevato impatto antropico in prossimità di Torre Canne al limite settentrionale della provincia. Entrambe queste zone hanno valori che si assestano intorno a 0.2UR e 0.4UR rispettivamente per i canali di emissione a 330 e 360nm: ciò consente di sostenere che al momento in cui sono state effettuate le misure non ci sono aree a moderato o elevato rischio ambientale.

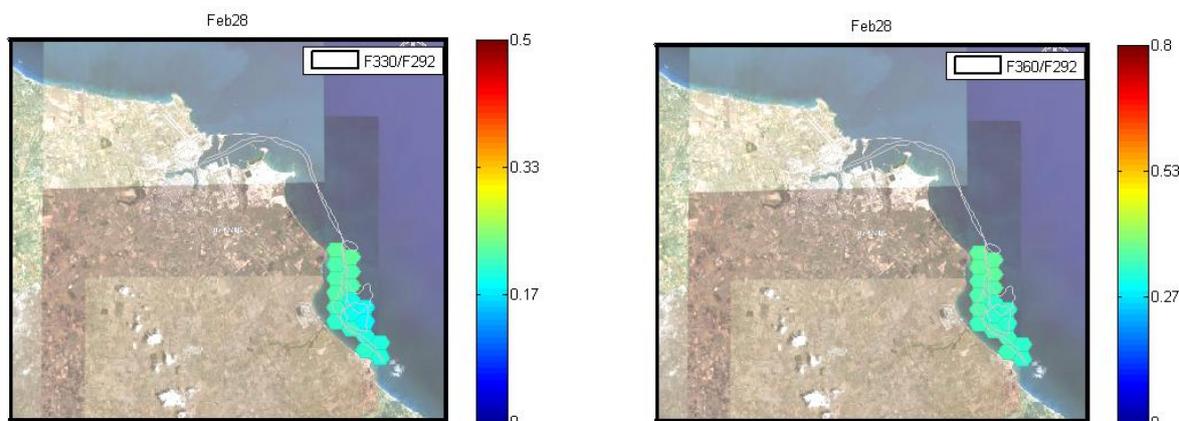


Figura 15. Emissione a 330nm e a 360nm con eccitazione UV del giorno 28/02/08

L'ultima indagine, svolta il giorno 28/02/2008 nell'area di Cerano, fa registrare valori di concentrazione di tirosine attorno a 0.2 UR e di triptofani attorno a 0.3 UR. Questi valori sono in accordo con i precedenti del giorno 26/02/2008 ed in generale bassi ed eventualmente influenzati dalle acque calde di scarico della centrale.

Da quanto osservato si deduce la assenza, entro i limiti di sensibilità dell'apparato utilizzato, di idrocarburi superficiali scarsamente volatili: una loro eventuale presenza sarebbe registrata con un evidente alterazione di emissione nella banda a 330nm.

Analisi della distribuzione della biomassa

La biomassa è ricavata dalla emissione della fluorescenza delle clorofilla, nel canale a 680nm. Le mappe sono rilasciate in unità assolute [$\mu\text{g/l}$] mediante la calibrazione effettuata in laboratorio con soluzioni di riferimento in accordo a quanto descritto precedentemente.

Monitoraggio del 26/02/2008

In Figura 16 e Figura 17 sono riportate le distribuzioni di concentrazione di clorofilla misurate rispettivamente con il lidar fluorosensore e con Casper. Come nel caso della sostanza organica disciolta, vi è un accordo sostanziale tra i due strumenti con differenze in termini assoluti dovute alla differente modalità di campionamento tra i due strumenti. A parte l'aumento che si misura nella zona portuale, si misura una diminuzione nella zona più a nord di Torre Guaceto.

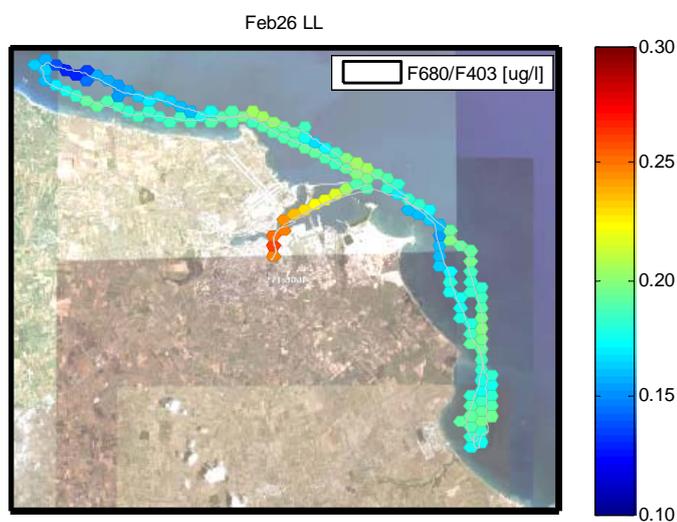


Figura 16. Distribuzione della biomassa [$\mu\text{g/l}$] con emissione F680 misurata con il Lidar Fluorosensore [26/02/08].

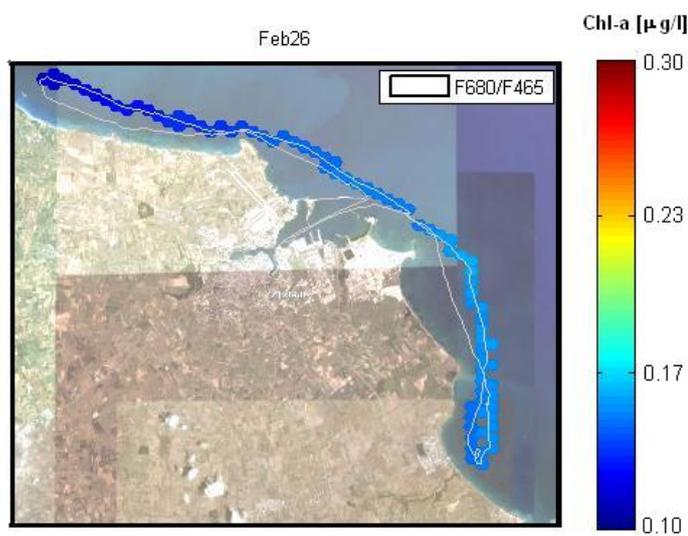


Figura 17. Mappa della biomassa ottenuta con eccitazione VIS del Casper [26/02/08].

Monitoraggio del 27/02/2008

La mappa della distribuzione misurata il 27/02/2008 è riportata nella Figura 18 ed in Figura 19. Si osservano valori leggermente più elevati nella prima parte (media 0.13, max 0.17 [$\mu\text{g/l}$]) a Torre Canne

rispetto alla seconda zona di Torre Guaceto da 0.08 fino a 0.11 [$\mu\text{g/l}$]. Si può osservare che entrambe le zone sono aree marine protette dedicate all'acquacoltura.



Figura 18. Distribuzione della biomassa [$\mu\text{g/l}$] con emissione F680 misurata con il Lidar Fluorosensore [26/02/08].



Figura 19. Mappa della biomassa ottenuta con eccitazione VIS del Casper [27/02/08].

Monitoraggio del 28/02/2008

L'area della centrale elettrica di Cerano è stata controllata anche il giorno 28/02/2008, riscontrando valori di concentrazione di biomassa che si attestano intorno a 0.13 [$\mu\text{g/l}$] (Figura 20 e Figura 21).

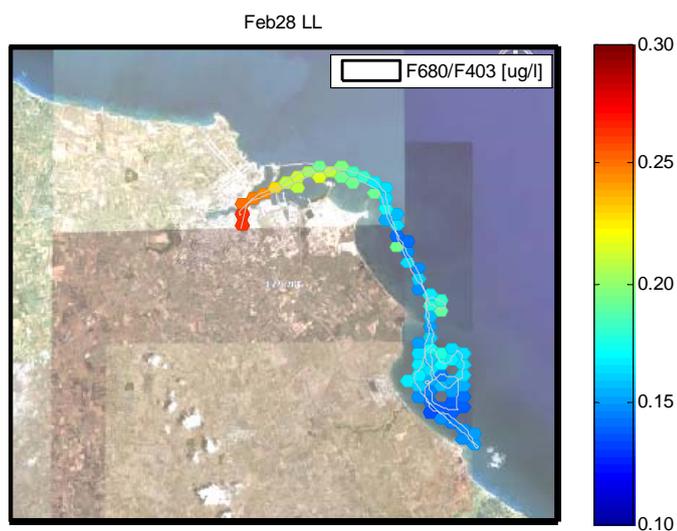


Figura 20. Distribuzione della biomassa [$\mu\text{g/l}$] con emissione F680 misurata con il Lidar Fluorosensore [28/02/08].

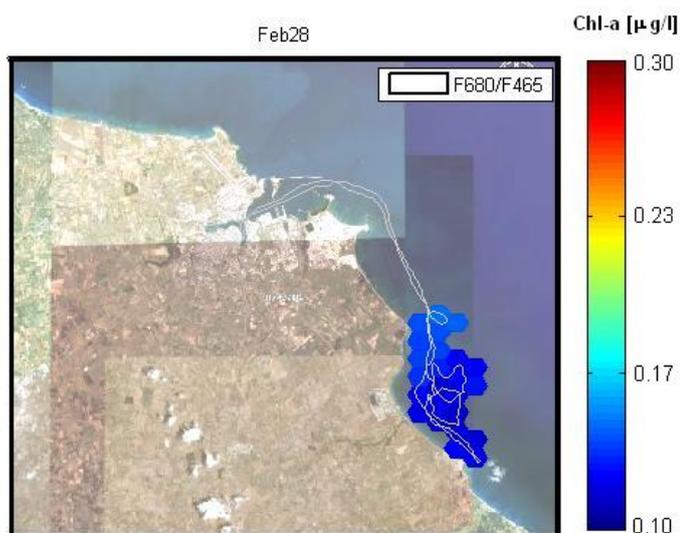


Figura 21. Mappa della biomassa ottenuta con eccitazione VIS del Casper [28/02/08].

Discussione

Il monitoraggio costiero effettuato per la Provincia di Brindisi non ha evidenziato fenomeni di particolare riguardo. In particolare in relazione al periodo dell'anno, alle condizioni climatiche e alle geografiche investigate non sono stati registrati valori anomali di sostanza organica disciolta (DOM) come non è stata osservata la presenza di idrocarburi sulla superficie marina. Analoghe considerazioni valgono per la concentrazione della biomassa, la cui consistenza assume valori consistenti con la stagione osservata ed in assenza di particolari fioriture algali. Limitatamente alle acque superficiali a distanze non inferiori a 500m dalla costa, non si è riscontrata alcuna significativa alterazione dell'ecosistema in termini di biomassa, riconducibile direttamente alla presenza delle attività industriali. La riproducibilità osservata sulla forma degli spettri in acque diverse per locazione e formazione (se si eccettua quella del porto) sembra far escludere la presenza di inquinanti industriali (IPA) sulla superficie.

Nell'area prospiciente Cerano il confronto tra emissioni ultraviolette tra 330 e 360nm mostra delle variazioni contenute, non statisticamente significative. Da ciò si deduce la ridotta influenza di un'eventuale alterazione della temperatura delle acque dovute agli scarichi della centrale di Cerano. Quanto evidenziato è da limitarsi all'analisi della massa d'acqua costiera che, come noto, è soggetta a forti rimescolamenti dovuti all'azione delle forzanti naturali di vento e correnti marine. Diverso potrebbe essere il caso dell'ecosistema locale e prossimo alla centrale che invece può risentire di alterazioni di temperatura costanti nel tempo e quindi in grado di produrre effetti e cambiamenti apprezzabili. L'evidenza di eventuali alterazioni permanenti non è realizzabile con la presente strumentazione, e deve pertanto essere condotta mediante altre metodiche.

Per quanto riguarda le acque in prossimità dell'imboccatura del porto, si è osservata sulla medesima regione spettrale dell'UV una alterazione da ricondurre alle attività portuali medesime. Vista l'insistenza in detta area di allevamenti di mitili ed idrocoltura, risulta opportuno effettuare ulteriori controlli su questa area da eseguire con metodiche convenzionali.

Occorre precisare che nella settimana immediatamente precedente la presente campagna di misure, tutta la zona costiera è stata interessata da una mareggiata che ha causato un rimescolamento degli strati superficiali.

Conclusioni

La strumentazione del laboratorio ENEA di Frascati è stata utilizzata con successo per il monitoraggio ambientale dell'area costiera della Provincia di Brindisi senza evidenziare fenomeni di particolare riguardo.

Alla generale assenza di inquinamento ambientale nelle aree investigate, possono aver contribuito le condizioni meteo marine precedenti ed attuali alla campagna, che hanno avuto l'effetto di diluire i rilasci costieri e ridurre la concentrazione di sostanze derivate dalle attività industriali, commerciali e/turistiche.

Si osserva infine che nel periodo in cui è stata effettuata la campagna di misura (fine febbraio), la ancora bassa temperatura delle acque non favorisce lo sviluppo di fioriture algali anche in quelle aree che potrebbero essere potenzialmente interessate da fenomeni di bloom eccezionali come ad esempio la zona di Torre Canne. Ciò suggerisce la necessità di ripetere il monitoraggio in tempi e situazioni differenti.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Sig. Sergio Ribezzo per il costante incoraggiamento, ed i Sig.ri Paolo Aristipini a Ivano Menicucci per l'assistenza prestata durante la fase di allestimento degli apparati sperimentali.

Un ringraziamento speciale va al personale della Capitaneria di Porto di Brindisi per il prezioso supporto logistico fornito durante i giorni di campagna di misure.

Appendice 1

In questa appendice sono rappresentati tutti gli spettri acquisiti nella medesima giornata di misura.

Eccitazione 266nm

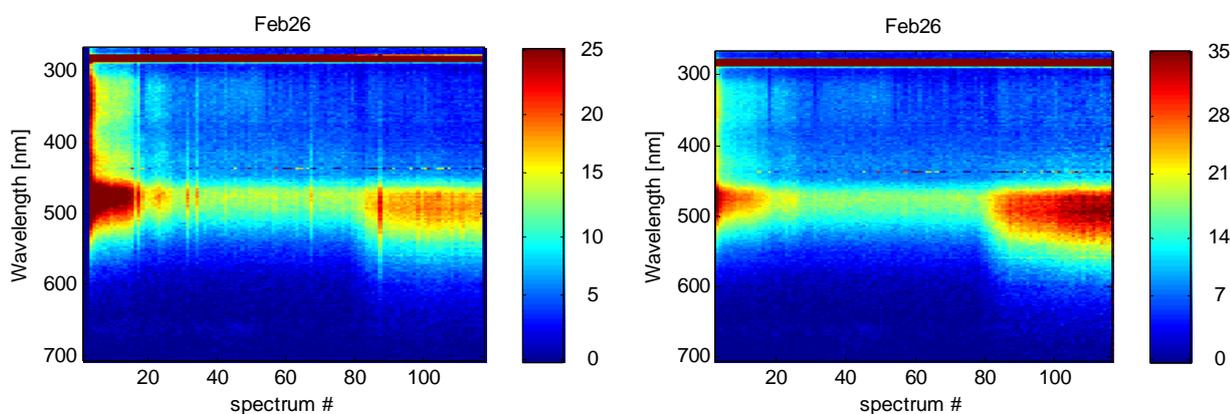


Figura 22. Acquisizione del 26/02/08. A sinistra sono riportate le ampiezze spettrali complessive, a destra le ampiezze spettrali normalizzate al Raman.

Si osserva che una significativa diminuzione dell'emissione spettrale sia totale (Figura 22 sinistra) che normalizzata (Figura 22 destra) dallo spettro # 20 al #80 a 480nm. La forma a partire dalla acquisizione # 80 è spettralmente distinta da quelle precedenti.

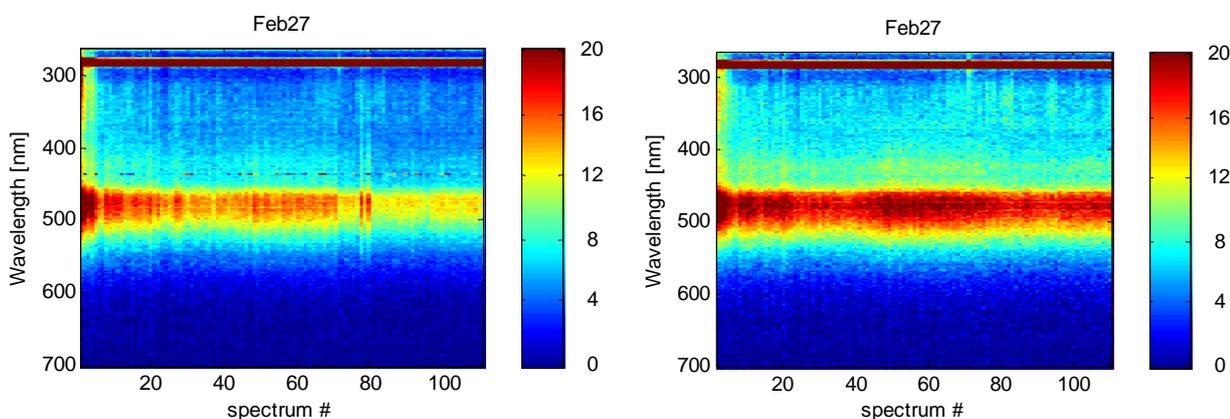


Figura 23. Acquisizione del 27/02/08. A sinistra sono riportate le ampiezze spettrali complessive, a destra le ampiezze spettrali normalizzate al Raman.

Si osserva che la significativa riduzione delle fluttuazioni sull'ampiezza sugli spettri Raman normalizzati, successivamente alla iniziale diminuzione delle ampiezze spettrali non si osservano particolari modificazioni spettrali (Figura 23).

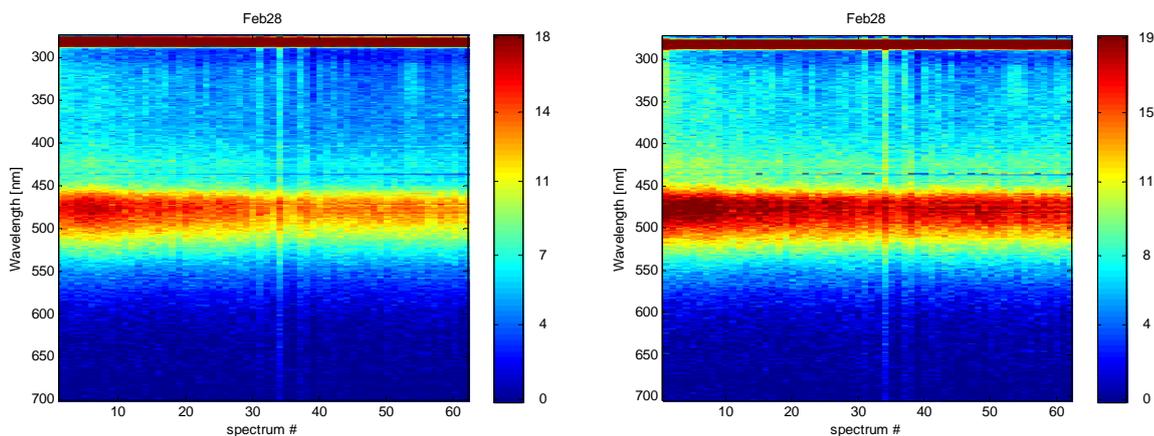


Figura 24. Acquisizione del 28/02/08. A sinistra sono riportate le ampiezze spettrali complessive, a destra le ampiezze spettrali normalizzate al Raman.

Si osserva che una leggera diminuzione dell'emissione spettrale a 480nm attorno alla decima acquisizione che si manifesta come un allargamento della area maggiormente colorata di rosso (Figura 24).

Eccitazione 405nm

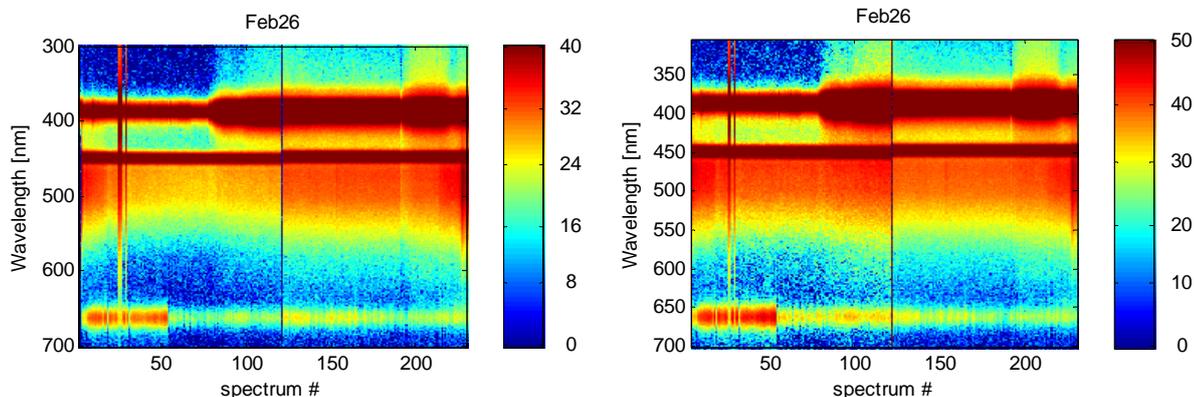


Figura 25. Acquisizione del 26/02/08. A sinistra sono riportate le ampiezze spettrali complessive in scala logaritmica, a destra le ampiezze spettrali normalizzate al Raman.

Si osserva che un significativa variazione dell'energia emessa dal laser a 405nm che si manifesta come allargamento della area satura attorno all'acquisizione #80. In scala logaritmica ciò si riflette in un modesto aumento delle ampiezze spettrali, che si riduce ulteriormente quando si effettua la normalizzazione al segnale Raman (Figura 25). Rimane invece significativa ed improvvisa la riduzione dell'emissione a 680nm attorno all'acquisizione #54, cui corrisponde un salto nella intensità di emissione di circa un fattore 3 (Figura 26).

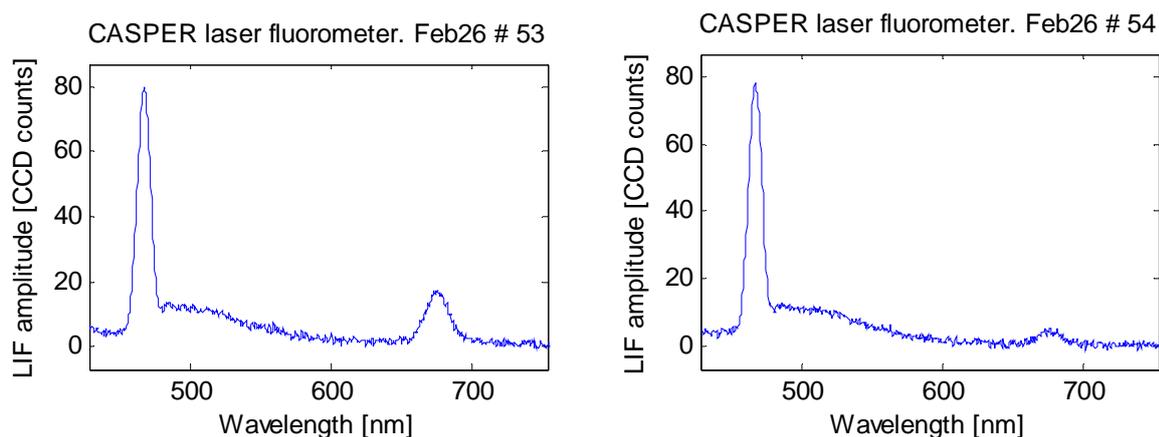


Figura 26. Spettri di emissione con eccitazione a 405nm in acquisizioni contigue rispettivamente con alta e bassa emissione 680nm.

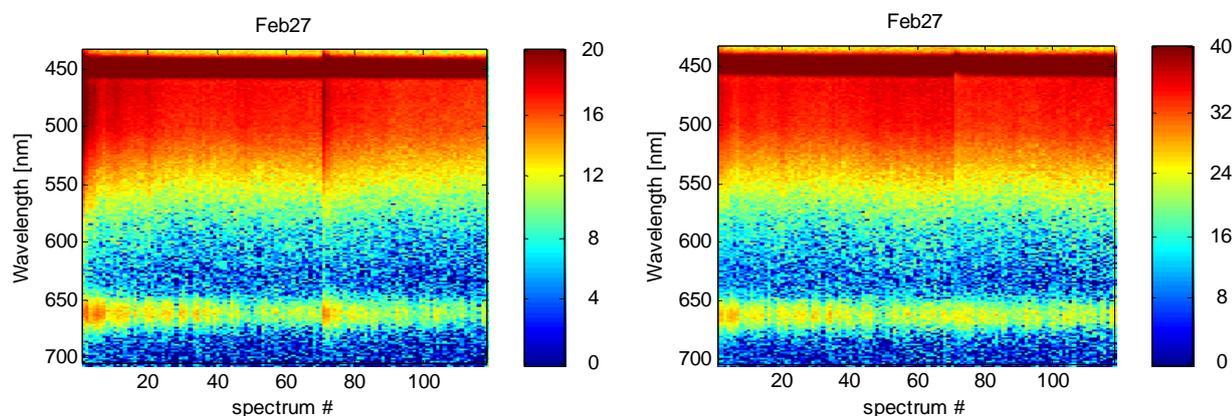


Figura 27. Acquisizione del 27/02/08. A sinistra sono riportate le ampiezze spettrali complessive in scala logaritmica, a destra le ampiezze spettrali normalizzate al segnale Raman.

Nonostante la riduzione delle fluttuazioni sull'ampiezza dovuta alla normalizzazione Raman, rimane una discontinuità attorno allo spettro # 70 che comporta una modesta modifica spettrale (Figura 27).

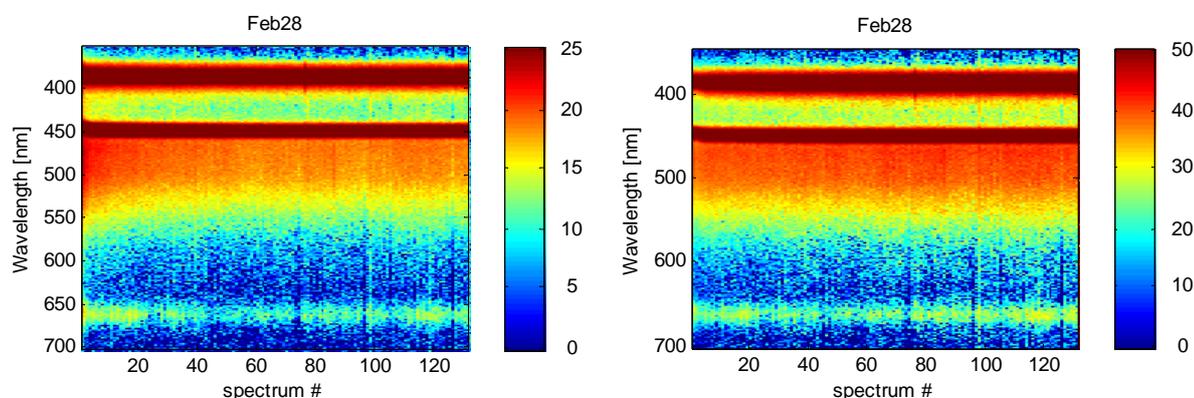


Figura 28. Acquisizione del 28/02/08. A sinistra sono riportate le ampiezze spettrali complessive in scala logaritmica, a destra le ampiezze spettrali normalizzate al Raman.

Si osserva che la normalizzazione al Raman uniforma anche la diminuzione del segnale osservata nelle acquisizioni iniziali. Analogamente l'emissione a 680nm appare dopo la normalizzazione piuttosto uniforme (Figura 28).

Appendice 2

In questa appendice sono rappresentati gli spettri acquisiti il 25/02/08. Le acquisizioni di questo giorno sono da considerare con cautela per via del fatto che abbiamo avuto problemi col flussaggio dell'acqua nelle cuvette (Figura 29).

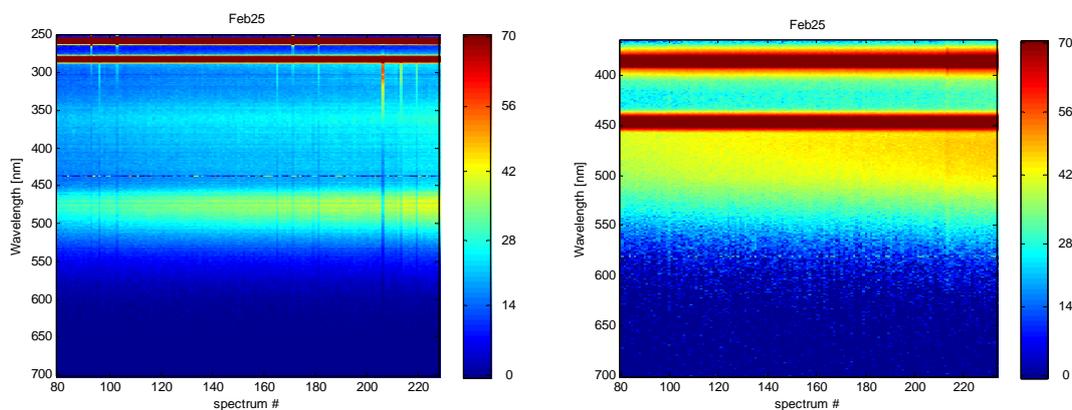


Figura 29. Acquisizione del 25/02/08. Sono riportate le ampiezze spettrali complessive normalizzate al Raman a sinistra con eccitazione UV, e a destra con eccitazione VIS nel visibile.

Referenze

- 1 A. Palucci. Lidar fluorosensore ENEA: diagnostica avanzata di ambienti marini con tecnica di remote sensing attiva ed integrazione con immagini passive. Telerilevamento ed Ecologia Marina: dal problema all'applicazione, A. Argentieri, A. Fianchini, L. Rossi Eds. ESA/ESRIN, 21-36, 2000.
- 2 Fiorani L., Palucci A., Rapti-Caputo D. Groundwater fluorescence analysis in Southern Italian regions affected by desertification processes. 3rd Workshop on Remote Sensing of the Coastal Zone, EARSeL, Bolzano, Italy (2007). Brevetto N° RM2005A000269 del 30 Maggio 2005.
- 3 Barbini R., Colao F., Fantoni R., Fiorani L., Okladnikov I. G., Palucci A. Lidar calibrated satellite sensed primary production in the Southern Ocean. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7, N° 2, 1091-1101 (2005)

-
- 4 R.Barbini, R.Fantoni, F.Colao, A.Palucci, S.Ribezzo, Differential lidar fluorosensor system used for phytoplankton Bloom and sea water quality monitoring in Antarctica. *Int. Jou. of Remote Sensing*, 22, N°. 2 & 3, 369-384 (2001).
 - 5 R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo. Lidar monitoring of Dinoflagellate algal bloom on the Swedish coast. G. Cecchi, T. Lamp, R. Reuter, K. Walser Eds., *SPIE Proceed. vol. 3107 – 05*, 217-228 (1997).
 - 6 R.Barbini, F.Colao, R.Fantoni, A.Palucci, S.Ribezzo. Rapporto sulla campagna di misure con lidar fluorosensore effettuate sul mare di Bari. ENEA RT/INN/95/25.
 - 7 R.Barbini, F.Colao, R.Fantoni, A.Palucci, S.Ribezzo. Rapporto sulla campagna di misure con lidar fluorosensore effettuata sulla Laguna di Venezia (Nov. 95). Rapporto Riservato.
 - 8 R. Barbini, F. Colao, R: Fantoni, A. Palucci, S Ribezzo. Il laboratorio integrato di telerilevamento laser delle acque nel I leg della XIII Campagna oceanografica antartica. ENEA RTI/INN/FIS/99/05 (1999).
 - 9 Brevetto ENEA BO2005A000622 del 14 Ottobre 2005. Dispositivo di acquisizione di un segnale ottico immerso in rumore ottico.