

Analisi degli impatti ambientali del *lockdown* 2020 alle foci dei fiumi Po, Brenta-Adige, Metauro, Tevere



Analisi degli impatti ambientali del *lockdown* 2020 alle foci dei fiumi Po, Brenta-Adige, Metauro, Tevere

Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), insieme alle 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA) per la protezione dell'ambiente, a partire dal 14 gennaio 2017 fa parte del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), istituito con la Legge 28 giugno 2016, n.132.

Le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Rapporti 347/2021
ISBN 978-88-448-1056-6

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

Grafica di copertina: Sonia Poponessi

ISPRA – Area Comunicazione Ufficio Grafica

Foto di copertina: Claudio Palmitano - Guardia Costiera

Coordinamento pubblicazione online:

Daria Mazzella

ISPRA – Area Comunicazione

GIUGNO 2021

Autori

Daniela Berto (ISPRA, BIO-ACAM)
Nicoletta Calace (ISPRA, COS-ODC)
Maura Pisconti (Guardia Costiera)

Silvia Aquaro (Guardia Costiera)
Federica Galeano (Guardia Costiera)

Malgorzata Marcelina Formalewicz (ISPRA, BIO-ACAM)
Claudia Gion (ISPRA, BIO-ACAM)
Seta Noventa (ISPRA, BIO-ACAM)
Arianna Orasi (ISPRA, COS-CLM)
Federico Rampazzo (ISPRA, BIO-ACAM)
Cecilia Silvestri (ISPRA, COS-ODC)

Luca Amedola (ARPA Lazio)
Gianluca De Grandis (ARPA Marche)
Daniel Fassina (ARPA Veneto)
Marzia Fioretti (ARPA Marche)
Elisa Lancia (ARPA Lazio)
Gianluca Martelli (ARPA Marche)

Ringraziamenti

Ammiraglio Ispettore Capo (CP) Giovanni Pettorino – in qualità di Comandante generale del Corpo delle Capitanerie di porto - Guardia Costiera – per essere stato il promotore, congiuntamente al presidente di ISPRA dell'attività di monitoraggio straordinario a livello nazionale;

Contrammiraglio (CP) Sergio Liardo – in qualità di Capo Reparto Operativo del Comando Generale del Corpo delle Capitanerie di porto - Guardia Costiera – per aver disposto l'impiego delle componenti specialistiche del Corpo garantendo al personale ISPRA/ARPA il supporto tecnico/logistico nelle attività di monitoraggio straordinario;

Capitano di Vascello (CP) Sirio Faè – in qualità di Capo Sezione Centro Controllo Nazionale Ambiente del Comando Generale del Corpo delle Capitanerie di porto - Guardia Costiera – per aver pianificato le attività ambientali e di campionamento delle articolazioni periferiche del Comando Generale;

Capitano di Fregata (CP) Massimo Giancarlo Mantarro – in qualità di Capo Reparto Operativo della Direzione Marittima di Ancona – per aver coordinato l'attività ambientale a supporto di ISPRA/ARPA nell'area Marche;

Tenente di vascello (CP) Vito Andrea Siciliano – in qualità di Capo Sezione Operativa della Capitaneria di porto di Ancona – per aver pianificato l'impiego dei mezzi nelle attività di campionamento nell'area Marche;

1° Maresciallo Gabriele Gardella – in qualità di addetto al Centro di Coordinamento Ambientale Marino della Direzione Marittima di Ancona – per aver curato l'assetto logistico e l'indottrinamento del personale impiegato nell'attività di campionamento nell'area Marche;

Capitano di Corvetta (CP) Sub Pietro Alfano - in qualità di Capo Sezione Operativa della Capitaneria di porto di Roma-Fiumicino - per aver coordinato l'impiego del personale e dei mezzi nautici nelle attività di campionamento nell'area Lazio;

Sergente NP/Op/Pes Nicola De Palo - in qualità di addetto al Nucleo Operativo di Polizia Marittima della Capitaneria di porto di Chioggia - per aver coordinato e svolto le attività di campionamento nell'area Veneto;

2° Capo scelto NP/Ms Carmine Leone - in qualità di Comandante della MV 718 della sezione mezzi nautici della Capitaneria di porto di Chioggia - per aver fornito supporto logistico alle attività di campionamento nell'area Veneto;

Sottocapo di 1^a classe NP/Ms Pasquale Varese - in qualità di addetto alla sezione mezzi nautici della Capitaneria di porto di Chioggia - per aver fornito supporto logistico alle attività di campionamento nell'area Veneto.

INDICE

PREFAZIONE	5
INTRODUZIONE	6
1. SCOPO	6
2. AREE DI INDAGINE	6
3. MATERIALI E METODI	10
3.1 Campionamento	10
3.2 Metodologie di pretrattamento del campione e di analisi	13
3.2.1 Solidi sospesi totali (TSS) e clorofilla-a (Chl-a)	13
3.2.2 Nutrienti disciolti	13
3.2.3 Carbonio organico disciolto (DOC)	13
3.2.4 Carbonio organico particellato (POC) e azoto totale particellato (TPN)	14
3.2.5 Analisi isotopiche: carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e azoto ($\delta^{15}\text{N}$) nei campioni di particellato	14
3.2.6 Prodotti della disinfezione	14
3.3 Analisi statistica	16
3.3.1 Analisi per l'individuazione di change point: test di Pettitt	16
4. RISULTATI	19
4.1 Tratto costiero compreso tra le foci dei fiumi Brenta - Adige	19
4.1.1 Nutrienti, clorofilla e solidi sospesi	19
BOX 1. Andamento spaziale del particellato nel periodo lockdown e post-lockdown Foci Brenta-Adige	22
4.1.2 Prodotti della disinfezione	23
4.2 Foce Po	24
4.2.1 Nutrienti, clorofilla e solidi sospesi	24
BOX 2. Andamento spaziale del particellato nel periodo lockdown e post-lockdown Foce Po	27
4.2.2 Prodotti della disinfezione	28
4.3 Foce Tevere	29
4.3.1 Nutrienti, clorofilla e solidi sospesi	29
BOX 3. Andamento spaziale del particellato nel periodo lockdown e post-lockdown Foce Tevere	32
4.3.2 Prodotti della disinfezione	33
4.4 Foce Metauro	34
4.4.1 Nutrienti e solidi sospesi	34
BOX 4. Andamento spaziale del particellato nel periodo lockdown e post-lockdown Foce Metauro	36
4.4.2 Prodotti della disinfezione	37
4.5 Valutazione dei rapporti isotopici nelle quattro aree di indagine	37
5. CONCLUSIONI	40

6. BIBLIOGRAFIA 42

PREFAZIONE

A più di un anno dall'inizio della pandemia, il COVID-19 è ancora qui, di certo un virus che ha arrecato gravissimi danni alla società ed alla sua economia, ma soprattutto alle persone ed alle famiglie, spesso drammaticamente toccate negli affetti più cari e in generale private della libertà di vivere la propria quotidianità serenamente.

Paradossalmente, per certi aspetti, è sembrato che l'ambiente abbia tratto qualche temporaneo, significativo beneficio. In particolare si è osservata, con un certo soddisfatto stupore, la grande capacità di resilienza del mare: trasparenza di acque generalmente torbide, avvistamenti inusuali di specie mediterranee lungo le coste italiane, recupero di zone di litorale normalmente sovra sfruttate.

La natura si è presa questo tempo per mostrarci come sia ancora possibile provare a ripristinare un equilibrio che sembrava ormai compromesso dal crescente impatto antropico sull'habitat marino - costiero dovuto a vari fattori quali l'agricoltura intensiva, la zootecnia, le attività industriali ed i traffici marittimi, interrotti o comunque ridotti, durante il lungo periodo di *lockdown* nazionale di inizio 2020.

Inevitabilmente, ma anche comprensibilmente, ha subito una battuta di arresto l'inquinamento incontrollato, abusivo, illecito da sempre monitorato e combattuto con grande attenzione dalla Guardia Costiera, a prescindere dalla presenza del COVID-19, attraverso controlli puntuali eseguiti sul nostro mare grazie alla capillarità delle sue articolazioni periferiche. È ormai nota la centralità della Guardia Costiera in tema di tutela dell'ambiente marino a 360° e l'impegno che il Corpo pone per la sua salvaguardia, confermato e rinnovato nel 2018 proponendo al Ministero della Transizione Ecologica (MITE ex MATTM) la sottoscrizione del tanto auspicato piano di rilancio della strategia marina. Grazie anche alle apprezzate campagne di comunicazione quali "*alla natura non serve*", a favore del corretto smaltimento delle mascherine e dei guanti, che tutti noi, ormai, abitualmente indossiamo per proteggerci dal contagio, alle numerose "*reti fantasma*" recuperate, estremamente dannose per gli ecosistemi marini e alle svariate campagne di sensibilizzazione sulla raccolta dei rifiuti e della plastica in mare - per non parlare delle campagne di polizia ambientale marittima, organizzate per garantire prevenzione e deterrenza nei confronti dei comportamenti illeciti, attraverso l'impiego delle componenti specialistiche del Corpo (navale, aerea, subacquea e scientifica ambientale) - è stato dato un impulso decisivo all'avvio di un percorso virtuoso che ha particolarmente a cuore il benessere del mare e di tutti gli organismi che vi abitano.

Tornando al 2020, su input del Ministero della Transizione Ecologica, la Guardia Costiera, che opera in regime di dipendenza funzionale nel prioritario compito istituzionale di salvaguardia dell'ambiente marino, ha collaborato con ISPRA nel progetto di monitoraggio straordinario ed analisi degli effetti del *lockdown* sulla qualità dei mari italiani, i cui esiti scientifici elaborati da ISPRA sono oggetto del presente Rapporto e che testimoniano quella capacità di resilienza, se non di vero e proprio recupero, di cui il nostro mare ancora dispone.

La collaborazione tra Guardia Costiera ed ISPRA è sempre stata salda ed ininterrotta, ribadita dalla stipula di protocolli di intesa periodicamente rinnovati a sancire una necessaria sinergia tra le due organizzazioni per il raggiungimento di finalità comuni, come quella della tutela dell'ambiente che, probabilmente, grazie anche alla pandemia, ha subito una forte accelerazione proprio verso quella transizione ecologica che il Governo ha recepito e inserito nei propri programmi strategici.

La tutela dell'ambiente marino e costiero è, infatti, una grande responsabilità che le Istituzioni preposte hanno assunto nei confronti dei cittadini, quale preziosa eredità da salvaguardare e preservare a beneficio delle generazioni future e dell'intera umanità.

Ing. Maurizio Ferla

Responsabile del Centro Nazionale
per la caratterizzazione ambientale e la protezione
della fascia costiera, la climatologia marina e
l'oceanografia operativa
ISPRA

Dott. Daniele Giannelli

Capo del Centro di Controllo Nazionale Ambiente
Comando Generale del corpo delle Capitanerie di
porto

Guardia Costiera

INTRODUZIONE

Nell'ambito dello studio *Lockdown*, ISPRA in collaborazione con ARPA Veneto, ARPA Marche e ARPA Lazio e con l'ausilio del Corpo delle Capitanerie di porto - Guardia Costiera, ha pianificato e condotto cinque campagne di monitoraggio nelle aree marine di pertinenza territoriale durante il periodo di *lockdown* e *post-lockdown*, da fine aprile 2020 a fine maggio 2020, con lo scopo di valutare le condizioni e la qualità delle acque a seguito della chiusura della maggior parte delle attività produttive a causa della pandemia da COVID-19.

Il programma di monitoraggio attuato risulta complementare a quello previsto dalle attività condotte ai sensi della normativa vigente e, in particolare, ai sensi della parte III del D. Lgs. 152/2006 richiesto dalla Direttiva 2000/60/CE (*Water Framework Directive*, WFD).

La Guardia Costiera è intervenuta attivamente nel progetto di ISPRA fornendo idonei mezzi navali e il proprio personale, specificatamente formato per l'esecuzione dei campionamenti, mentre ISPRA e le ARPA coinvolte hanno svolto le attività analitiche (determinazioni di: clorofilla *a*, solidi sospesi totali, nutrienti disciolti, carbonio organico disciolto e particellato, azoto totale particellato, isotopi stabili del carbonio e dell'azoto nella frazione particellata, e sostanze chimiche utilizzate in prodotti della disinfezione nonché in attività produttive).

Le aree indagate sono state: il tratto compreso tra le foci del Brenta e Adige, il delta del Po, la foce del Metauro e la foce del Tevere. Le stazioni di monitoraggio sono state scelte tra quelle già presenti nelle reti di monitoraggio regionali in ambito WFD e per le quali sono disponibili dati antecedenti da utilizzare a confronto. Il campionamento ha interessato il prelievo di acqua superficiale in diverse stazioni di ciascuna area di indagine con frequenza settimanale, per 5 settimane consecutive. Il programma di monitoraggio è stato avviato il 27 aprile ed è terminato il 27 maggio 2020.

1. SCOPO

Lo scopo del presente rapporto è quello di presentare i risultati ottenuti nell'ambito dello studio *Lockdown* che ha investigato alcuni parametri ritenuti significativi in relazione alle variazioni delle pressioni nelle aree marino costiere prospicienti le foci dei fiumi Po, Brenta - Adige, Metauro e Tevere durante il periodo finale di *lockdown* e nel primissimo *post-lockdown* del 2020. Il rapporto descrive i dati raccolti tra aprile-maggio 2020 in quattro aree d'indagine e li confronta con le relative serie storiche raccolte tra il 2014 e il 2019 (Eionet). Ulteriori evidenze di carattere qualitativo sono state ottenute mediante l'analisi degli isotopi stabili del carbonio e dell'azoto nel particellato sospeso al fine di valutare le diverse pressioni naturali/antropiche che insistono sulle aree investigate.

2. AREE DI INDAGINE

Le aree indagate sono state: il tratto costiero compreso tra le foci dei fiumi Brenta e Adige (di seguito denominato "foci Brenta-Adige"), il delta del Po, la foce del Metauro e la foce del Tevere. Con lo scopo di poter confrontare i risultati in un ampio arco temporale, le stazioni di campionamento sono state scelte tra quelle già presenti nelle reti di monitoraggio regionali in ambito WFD ed Eionet (European Environment Information and Observation Network).

La più settentrionale delle aree di campionamento, il transetto "640" (Figura 1), si trova sotto l'influenza dei fiumi Brenta e Adige, che raccolgono complessivamente le acque da circa 18.000 km² di territorio dell'Italia centro-settentrionale, popolato da circa 2.700.000 abitanti (Autorità di Bacino del Fiume Adige - <http://www.bacino-adige.it/sito/>; Autorità di Bacino dei Fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione - http://www.adbve.it/Documenti/00/brenta_bacchiglione2.htm).

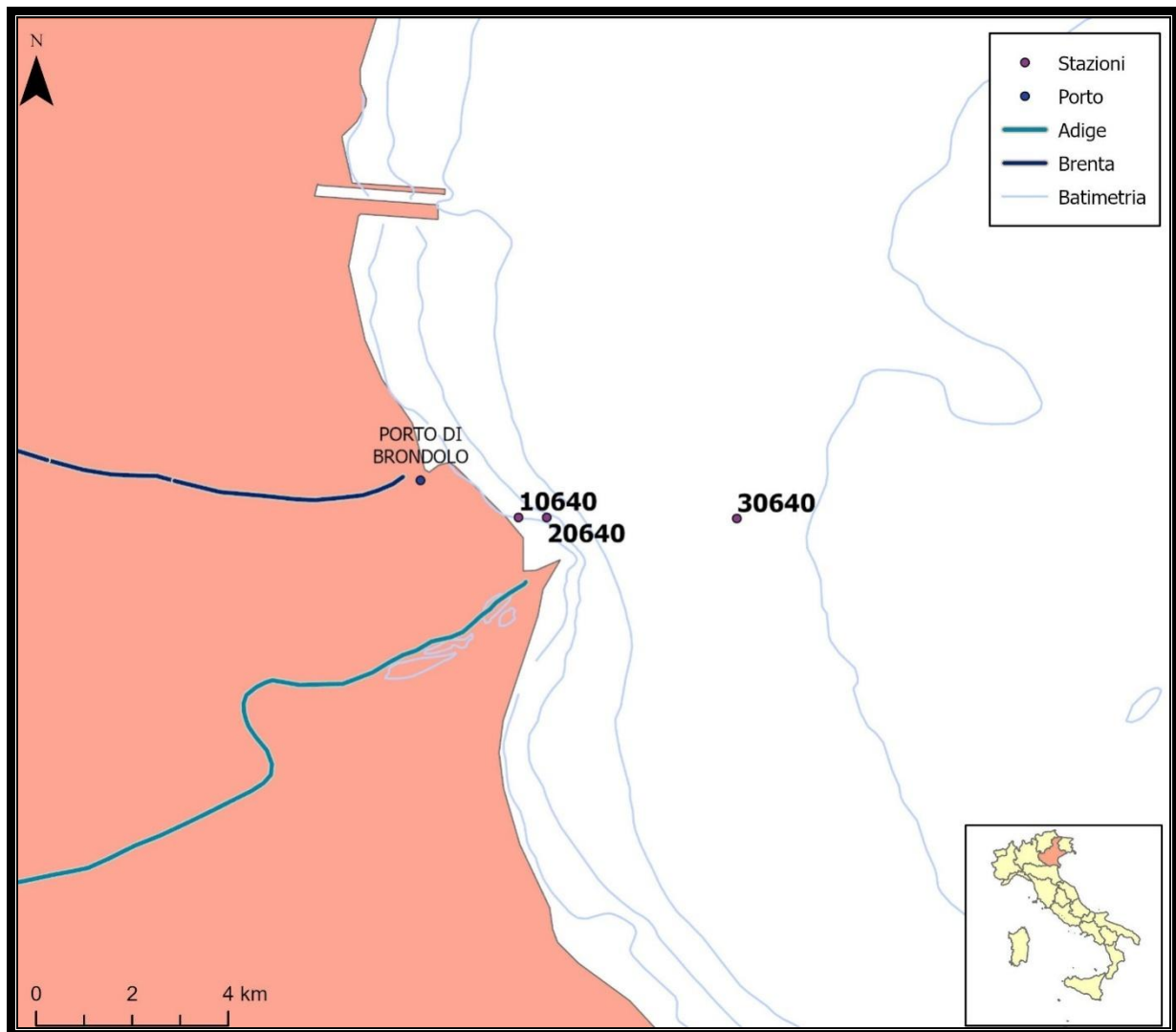


Figura 1 - Localizzazione delle stazioni di campionamento nell'area antistante le foci dei fiumi Brenta e Adige (trasetto "640").

Il transetto “010” (Figura 2) è situato nella zona antistante alla foce del Po della Pila (Autorità di Bacino Distrettuale del Po, <https://adbpo.gov.it/territorio-di-competenza/>), sotto influsso di 82.788 km² del bacino idrografico del Po, che scorre nei territori centrali e occidentali dell’Italia settentrionale, abitati da oltre 16 milioni di persone (Autorità di Bacino del Fiume Po, 2000), dunque caratterizzati da un forte impatto antropico.

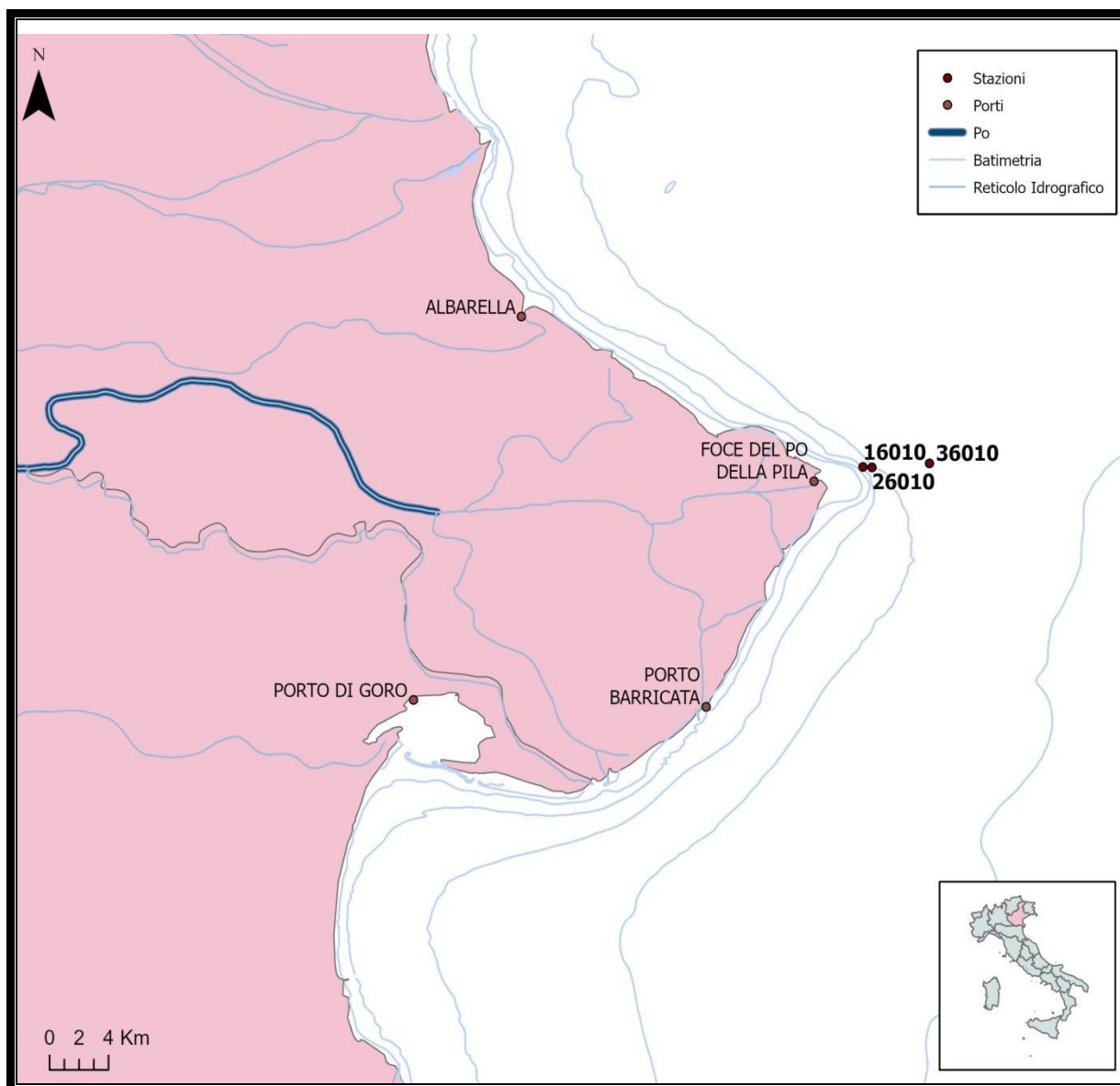


Figura 2 - Localizzazione delle stazioni di campionamento nell’area antistante il delta del fiume Po (transetto 010).

I bacini idrografici dei fiumi Brenta, Adige e Po raccolgono le acque dai territori densamente popolati (Torino, Milano, Brescia, Modena, Verona, Padova), esposti a forti impatti antropici derivanti da attività agricole (come l’uso dei fertilizzanti e pesticidi, produzione liquami negli allevamenti intensivi), da emissioni di scarichi industriali (industrie siderurgica, metallurgica, meccanica, chimica, tessile, ecc.) e civili (rete fognaria e impianti di depurazione).

Le stazioni del transetto “IT011”, antistante la foce del fiume Metauro (regione Marche; Figura 3), sono influenzate dalle acque del suo bacino idrografico di modesta superficie (poco più di 1.300 km²), che risulta interessato principalmente da attività rurali ed essenzialmente privo di impatti antropici di tipo industriale, ad eccezione della piccola zona industriale di Bellocchi situata proprio a pochi chilometri dalla foce (<https://www.lavalledelmetauro.it/contenuti/comuni-del-bacino/scheda/10745.html>).

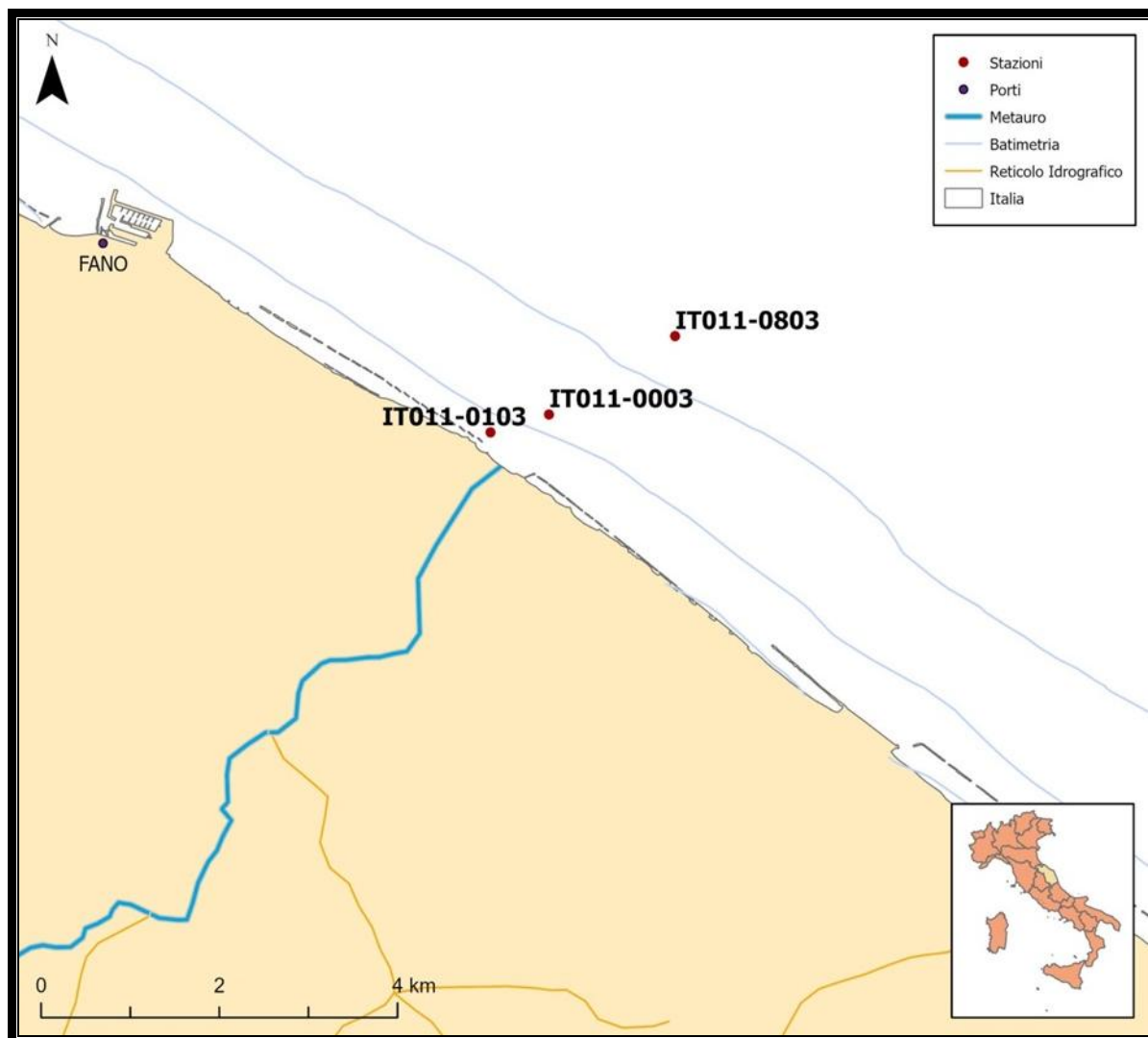


Figura 3 - Localizzazione delle stazioni di campionamento nell'area antistante la foce del fiume Metauro.

I campioni d'acqua "IT12M4" (Figura 4), raccolti alla foce del Tevere rappresentano gli influssi presenti nei 17.375 km² del suo bacino idrografico (Autorità di Bacino del Fiume Tevere - <https://www.abtevere.it/>). Gli impatti antropici su questo bacino (oltre 4.700.000 abitanti) derivano principalmente dalle regioni Umbria e Lazio (oltre 88 % del territorio del bacino) e, nell'ultimo tratto, soprattutto dalla metropoli di Roma, abitata da oltre 80 % della popolazione dell'intero bacino.

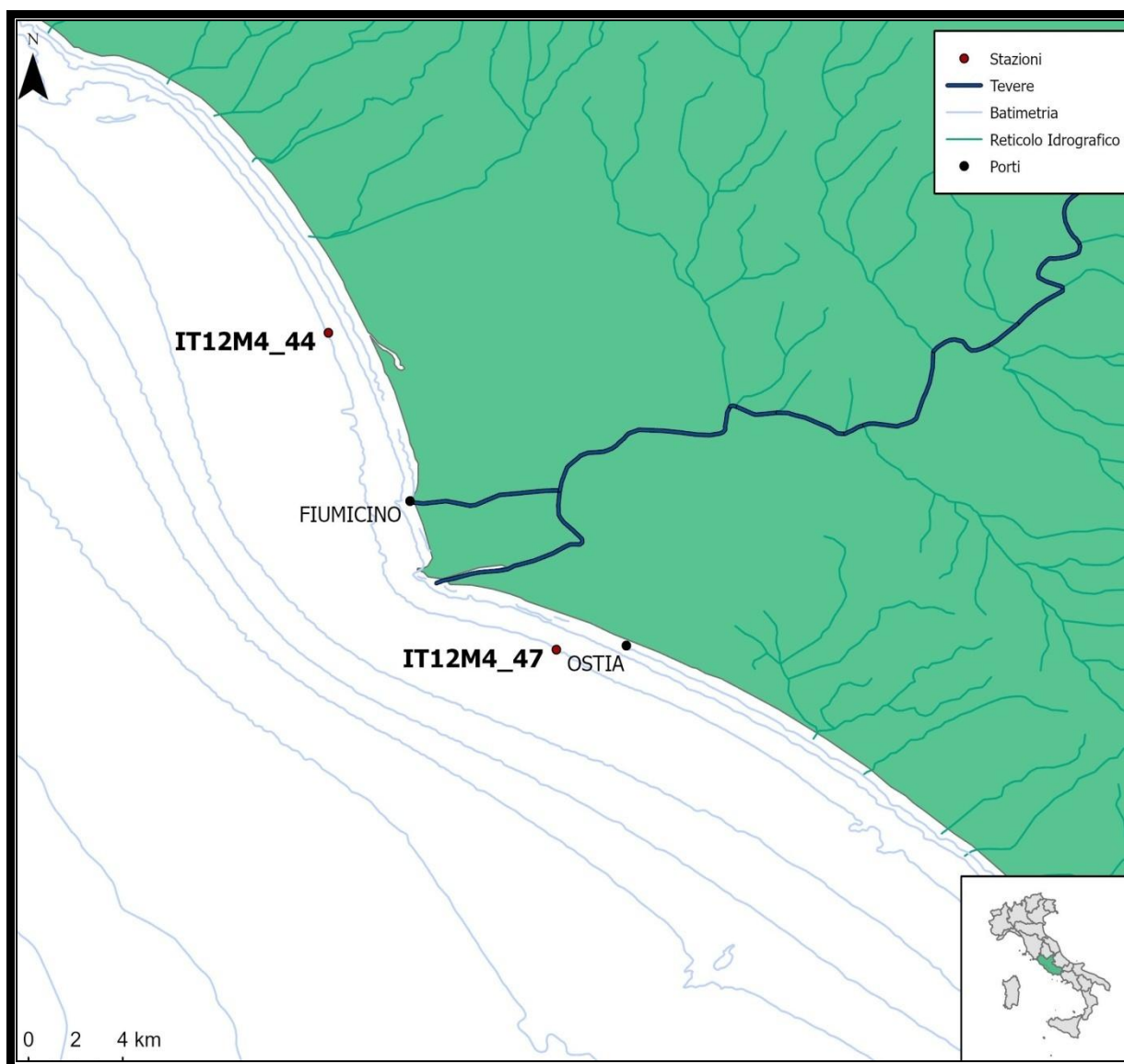


Figura 4 - Localizzazione delle stazioni di campionamento nell'area antistante alla foce del fiume Tevere.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Campionamento

ISPRA, con la collaborazione del personale scientifico del Laboratorio Analisi Ambientali "CF (CP) Natale De Grazia" della Guardia Costiera, ha elaborato le linee guida di campionamento per uniformare l'attività nelle quattro aree di indagine. Tale protocollo operativo ha fornito indicazioni di dettaglio sulle stazioni di campionamento, la frequenza dei prelievi, l'elenco del materiale necessario (nonché le misure di precauzione e contenimento del contagio da COVID-19, in accordo con quanto emanato ufficialmente dal Ministero della Salute). Il campionamento ha interessato il prelievo di

acqua superficiale nelle tre stazioni selezionate per ciascuna area di indagine, ad eccezione del Tevere con solo due stazioni di campionamento (posizionate a nord e a sud dalle foci del fiume). Nell'arco del periodo di campionamento (i.e. fine aprile - fine maggio 2020) è stata ritenuta ottimale una frequenza di campionamento con cadenza settimanale, cercando di mantenere costante giorno e ora di campionamento, per quanto possibile in relazione alle condizioni meteo-marine.

Le coordinate dei punti di campionamento e i giorni in cui sono stati condotti i prelievi sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1 - Attività di campionamento dello studio Lockdown. Localizzazione delle stazioni di campionamento e date in cui sono stati effettuati i prelievi dei campioni.

Foce	Codice stazione	Latitudine N			Longitudine E			Data campionamento
		Gradi	Primi	Secondi	Gradi	Primi	Secondi	
Brenta-Adige	10640	45	10	28,160	12	19	49,315	27/04/20 04/05/20
	20640	45	10	28,259	12	20	8,452	11/05/20 18/05/20
	30640	45	10	27,800	12	22	16,099	25/05/20
Po	16010	44	58	36,000	12	33	54,000	27/04/20 04/05/20
	26010	44	58	35,861	12	34	13,659	13/05/20 22/05/20
	36010	44	58	43,179	12	36	20,120	27/05/20
Metauro	IT011-0103	43	49	57,000	13	3	16,050	29/04/20 05/05/20
	IT011-0003	43	50	3,390	13	3	37,330	12/05/20 19/05/20
	IT011-1803	43	50	31,000	13	4	23,060	25/05/20
Tevere	IT12M4_44	41	49	59,410	12	11	23,740	28/04/20 05/05/20
	IT12M4_47	41	43	0,230	12	16	36,510	13/05/20 19/05/20 26/05/20

Le attività di campionamento sono state svolte dalle Capitanerie di Porto di Chioggia (competente per Brenta - Adige e Po), di Ancona (per Metauro) e di Roma-Fiumicino (per Tevere). Il personale militare, formato in tecniche di campionamento dell'acqua di mare e dei sedimenti marini, ha effettuato i prelievi d'acqua secondo quanto stabilito dalla procedura operativa predisposta e con il supporto tecnico del personale scientifico ISPRA e della Guardia Costiera.

Nell'ambito dell'attività è stato eseguito un campionamento di tipo istantaneo e superficiale (prelievo della matrice acquosa a circa 10 cm dal pelo libero del mare). Mediante asta telescopica (Figura 5), i campioni d'acqua sono stati raccolti direttamente in idonee bottiglie in polietilene o vetro, specificatamente scelte in funzione degli analiti target.

Per ogni campione è stata compilata la relativa scheda di campionamento, sulla quale sono state riportate le note relative al sito di prelievo, le condizioni meteo-marine al momento dell'attività ed il materiale utilizzato.

I campioni sono stati conservati a +4 °C e generalmente consegnati entro il giorno successivo ai laboratori di competenza (laboratori ISPRA presso le sedi di Chioggia e di Castel Romano; laboratori di ARPA Veneto, ARPA Marche e ARPA Lazio). Qualora non sia stato possibile effettuare la consegna entro 24-48 ore, i campioni sono stati stoccati a -20 °C. Il trasporto dei campioni è sempre avvenuto in condizioni di refrigerazione.



Figura 5 - Attività di campionamento. Fasi caratterizzanti il prelievo dei campioni di acqua di mare: raggiungimento della stazione di campionamento mediante mezzo nautico (prime due foto in alto), raccolta del campione direttamente nel contenitore idoneo mediante utilizzo di asta telescopica (foto centrali), recupero del campione e stoccaggio a bordo (ultime due foto in basso).

3.2 Metodologie di pretrattamento del campione e di analisi

3.2.1 Solidi sospesi totali (TSS) e clorofilla-a (Chl-a)

Per l'analisi dei TSS e Chl-a l'acqua prelevata direttamente dalla bottiglia di campionamento viene filtrata (circa 500-1500 mL) in laboratorio su filtri GF/F premuffolati per 4 ore a 450 °C (Manuali e linee guida ISPRA 56/2010). Solo per l'analisi dei TSS, al termine della filtrazione del campione, il filtro trattato e precedentemente pesato viene lavato, insieme alle pareti del bicchiere di filtrazione, con acqua ultra filtrata (MilliQ) al fine di eliminare i sali residui. La determinazione dei TSS si ottiene mediante pesata dopo aver essiccato il filtro in stufa a 105 °C per 48 ore (APAT IRSA CNR, 2003).

La concentrazione della Chl-a è ottenuta mediante lettura spettrofluorimetrica (FP 6200, Jasco) previa estrazione della Chl-a dai filtri con acetone al 90 %, in acqua MilliQ (Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010). L'accuratezza dell'analisi è stata determinata mediante la partecipazione a circuiti di intercalibrazione internazionale (Whepal QUASIMEME).

3.2.2 Nutrienti disciolti

L'acqua è prelevata direttamente dalla bottiglia di campionamento mediante tubicino in Tygon (pretrattato con HCl 1N e avvinato due volte con l'acqua di campionamento), e quindi filtrata su filtri in acetato di cellulosa (porosità nominale 0,45 µm). I campioni d'acqua così ottenuti vengono congelati a -20°C fino al momento dell'analisi (Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010).

Le concentrazioni dei nutrienti disciolti (ovvero, ioni ammonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), ortofosfato (P-PO_4^{3-}), silicati (Si) e, previa la digestione, fosforo totale (P-TDP)), si ottengono mediante determinazione spettrofometrica tramite analizzatore in microflusso continuo (QuAAtro, SEAL Analytical; Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010). L'accuratezza dell'analisi è stata determinata mediante analisi ripetute di materiali di riferimento certificati e la partecipazione a circuiti di intercalibrazione internazionale (Whepal QUASIMEME). I limiti di quantificazione (LOQ) sono: 0,0005 mg P- PO_4^{3-} /L, 0,02 mg NO_3^- /L, 0,01 mg NO_2^- /L, 0,01 mg NH_4^+ /L, 0,001 mg P-TDP/L, 0,001 mg Si/L.

Le analisi del TDN sono effettuate mediante combustione catalitica attraverso l'analizzatore TOC/TN (TOC-V_{CPN}, Shimadzu) e determinazione mediante detector a chemiluminescenza (Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010, Sharp et al., 2004). Il LOQ della metodica è 0,02 mg N/L.

3.2.3 Carbonio organico disciolto (DOC)

L'acqua viene prelevata direttamente dalla bottiglia utilizzata per il campionamento con siringhe da 50 mL (pretrattate con HCl e avvinate due volte con acqua di campionamento), dotate di attacco Luer Lock sulle quali viene alloggiato il supporto per i filtri GF/F (premuffolati per 4 ore a 450 °C). L'acqua così filtrata è raccolta in fiale di vetro (preventivamente trattate con acido nitrico e combuste a 450 °C) a cui precedentemente sono stati aggiunti 100 µL di una soluzione di HgCl₂. I campioni d'acqua vengono mantenuti congelati a -20 °C fino al momento dell'analisi (Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010).

Le analisi del DOC sono effettuate mediante combustione catalitica attraverso l'analizzatore TOC/TN (TOC-V_{CPN}, Shimadzu) e determinazione mediante detector ad infrarossi (Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010; Sharp et al., 2004). L'accuratezza dell'analisi è stata determinata mediante la partecipazione a circuiti di intercalibrazione internazionale (Whepal QUASIMEME). Il LOQ della metodica è 0,2 mg C/L.

3.2.4 Carbonio organico particolato (POC) e azoto totale particolato (TPN)

Per l'analisi del POC e TPN, un volume di circa 300-500 mL di campione d'acqua viene filtrato su filtri GF/F premuffolati per 4 ore a 450 °C. I filtri sono conservati a -20 °C al buio fino al momento delle analisi (Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010).

Le analisi del POC e del TPN sono state effettuate mediante analizzatore elementare CHN (Flash 2000, Thermo Fisher) previa acidificazione dei filtri con HCl (1 M) (Manuali e linee guida, ISPRA 56/2010). I LOQ della metodica sono 8 e 36 µM rispettivamente per POC e TPN (espressi come carbonio e azoto).

3.2.5 Analisi isotopiche: carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e azoto ($\delta^{15}\text{N}$) nei campioni di particolato

I rapporti stabili di carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e azoto ($\delta^{15}\text{N}$) nei campioni di particolato sono stati determinati su filtri GF/F precombusti a 450 °C, conservati al buio a -20 °C, utilizzando uno spettrometro di massa isotopica (Delta V Advantage, Thermo Scientific) accoppiato con un analizzatore elementare CHN (Flash 2000, Thermo Fisher). Le analisi $\delta^{13}\text{C}$ sono state eseguite dopo la rimozione dei carbonati mediante trattamento con HCl (Hedges e Stern, 1984). I materiali di riferimento standard usati sono Vienna Pee Dee Belemnite per il carbonio e N₂ atmosferico per l'azoto. La precisione analitica è pari a 0,2 % per C e 0,5 % per N. Come materiali di riferimento certificati sono stati utilizzati saccarosio, acido ossalico, urea, caffeina e acido glutammico.

3.2.6 Prodotti della disinfezione

Per l'area nord adriatica (foci Brenta - Adige e Po), la valutazione della concentrazione di sostanze disinfettanti è stata effettuata solo per i campioni prelevati nella prima, terza e quinta campagna. Diversamente, per le foci del Metauro e del Tevere, sono state prese in considerazione tutte e cinque le campagne di campionamento.

In tutti i campioni sono state analizzate 19 sostanze ovvero: 1,1,1 Tricloroetano, 1,2 Diclorobenzene, 1,2 Dicloroetano, 1,2,3 Triclorobenzene, 1,2,4 Triclorobenzene, 1,3 Diclorobenzene, 1,3,5 Triclorobenzene, 1,4 Diclorobenzene, Benzene, Clorobenzene, Cloroformio (CHCl₃), Cloruro di vinile (conteggio della concentraz. monomerica residua), Diclorometano, Esaclorobutadiene (HCBD), Tetracloroetilene (Percloroetilene, C₂Cl₄), Tetracloruro di carbonio (Tetraclorometano, CCl₄), Toluene, Tricloroetilene (Trielina), Xilene (o+m+p).

Le analisi chimiche sono state effettuate presso i laboratori di ARPA Veneto (campioni prelevati presso le foci Adige - Brenta e Po), ARPA Marche (foce Metauro) e ARPA Lazio (foce Tevere).

I tre laboratori coinvolti hanno utilizzato metodi standardizzati che applicano di routine per la determinazione di composti volatili in campioni di acque e di reflui (e.g. APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ed. 23rd 2017 6200 B: volatile organic compounds). La Tabella 2 riporta per ciascun analita i limiti di quantificazione (LOQ) associati alle analisi effettuate presso ciascun laboratorio.

Tabella 2 - Limiti di quantificazione (LOQ) associati alle analisi dei composti target effettuate presso i laboratori di Arpa Veneto (tratto alle foci dei fiumi Adige - Brenta e Po), ARPA Marche (foce Metauro) e ARPA Lazio (foce Tevere).

	Foci Adige-Brenta e Po	Foce Metauro	Foce Tevere
	µg/L	µg/L	µg/L
<i>Cloruro di vinile</i>	0,05	0,05	0,1
<i>Cloroformio</i>	0,1	0,01	0,05
<i>Tricloroetilene (Trielina)</i>	0,05	0,01	0,1
<i>Tetracloruro di carbonio (Tetraclorometano)</i>	0,1	0,01	0,5
<i>Tetracloroetilene (Percloroetilene)</i>	0,05	0,01	0,1
<i>1,1,1 Tricloroetano</i>	0,1	0,01	0,1
<i>1,2 Dicloroetano</i>	0,03	0,01	0,1
<i>Diclorometano</i>	1	0,01	1
<i>Clorobenzene</i>	0,05	0,05	0,3
<i>1,2 Diclorobenzene</i>	0,05	0,01	0,1
<i>1,3 Diclorobenzene</i>	0,05	0,01	0,1
<i>1,4 Diclorobenzene</i>	0,05	0,01	0,1
<i>1,2,3 Triclorobenzene</i>	0,05	0,01	0,1
<i>1,2,4 Triclorobenzene</i>	0,05	0,01	0,1
<i>1,3,5 Triclorobenzene</i>	0,05	0,01	0,1
<i>Benzene</i>	0,03	0,1	0,1
<i>Toluene</i>	0,03	0,1	0,3
<i>Xilene (o+m+p)</i>	0,03	0,3	0,3
<i>Esaclorobutadiene (HCBD)</i>	0,05	0,01	0,02

3.3 Analisi statistica

3.3.1 Analisi per l'individuazione di change point: test di Pettitt

Nel presente studio si è scelto di utilizzare il test di Pettitt (Pettitt, 1979) per verificare la presenza di cambiamenti repentini (*change point*) confrontando i dati del presente studio con le serie storiche della banca dati Eionet, che si riferiscono al monitoraggio effettuato tra il 2014 e il 2019. Come mostrato nella Tabella 3, la disponibilità di dati Eionet varia a seconda della foce e del parametro considerato. Con l'eccezione di silicati e dei solidi sospesi totali, i dataset relativi alle foci Brenta - Adige e Po presentano una maggiore disponibilità di dati, distribuiti perlopiù omogeneamente nell'arco temporale 2014-2019. I dati relativi alle altre due foci sono invece più scarsi e, nel caso specifico della foce del Metauro, non sono distribuiti omogeneamente nei diversi anni, con il 2018 completamente mancante.

Tabella 3 - Per ciascuna foce si riporta il conteggio (n°) dei dati formanti la serie storica Eionet 2014-2019 (suddivisi per anni) e conteggio dei dati raccolti nello studio Lockdown (nel periodo dal 27/04/2020 al 27/05/2020).

	Foci Brenta-Adige (trasetto 640)	Foce Po (trasetto 010)	Foce Metauro (trasetto IT011)	Foce Tevere (stazioni IT12M4)
	n°	n°	n°	n°
Solidi sospesi totali				
2017	4	4		6
2018	5	5		6
2019	5	5	1	9
Studio Lockdown	15	15	15	10
Silicati				
2014	6	6	21	6
2015	6	6	21	6
2016	6	6	24	4
2017	6	6	11	6
2018	6	6		6
2019	6	6	24	
Studio Lockdown	15	15	15	10
Clorofilla a				
2014	21	21	19	6
2015	21	20	11	6
2016	21	21	1	4
2017	21	21	18	6
2018	21	21		6
2019	28	28	13	9
Studio Lockdown	15	15	15	10
Nitrati				
2014	18	18	21	6
2015	21	20	16	6
2016	21	21	21	4
2017	21	21	11	6
2018	21	21		6
2019	21	21	24	9
Studio Lockdown	15	15	15	10
Nitriti				
2014	18	18	21	6
2015	21	20	14	6
2016	21	21	12	4
2017	21	21	11	6

2018	21	21		6
2019	21	21	24	9
Studio Lockdown	15	15	15	10
Ammonio				
2014	18	18	21	6
2015	21	20	8	6
2016	21	21	6	4
2017	21	21	11	6
2018	21	21		6
2019	21	21	24	9
Studio Lockdown	15	15	15	10
Fosforo totale				
2014	18	18	21	6
2015	21	20	11	6
2016	21	21	22	4
2017	21	21	11	6
2018	21	21		6
2019	21	21	24	9
Studio Lockdown	15	15	15	10
Fosfati				
2014	18	18	21	6
2015	21	20	2	6
2016	21	21	14	4
2017	21	21	11	6
2018	21	21		6
2019	21	21	24	9
Studio Lockdown	15	15	15	10

Il test Pettitt è un test statistico non parametrico basato sui ranghi, utilizzato per identificare le variazioni repentine ad un istante m non noto a priori. Tale test è stato spesso utilizzato per identificare variazioni osservate nelle serie climatiche e idrologiche. Indicando con t la lunghezza della serie temporale e con m il tempo in cui avviene lo spostamento, la statistica test utilizzata è rappresentata dall' Eq. 1.

La statistica è simile a quella di Mann-Whitney, caratterizzata dai due campioni x_1, x_2, \dots, x_m e $x_{m+1}, x_{m+2}, \dots, x_n$:

$$U_{m,n} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=m+1}^n \text{sgn}(X_i - X_j) \quad (\text{Eq. 1})$$

dove $\text{sgn}(\cdot)$ indica la funzione segno, per cui:

$$\text{sgn}(X_i - X_j) = \begin{cases} -1 & \text{se } (X_i - X_j) > 1 \\ 0 & \text{se } (X_i - X_j) = 0 \\ 1 & \text{se } (X_i - X_j) < 1 \end{cases}$$

I valori assunti dalla statistica test $U_{m,n}$ permettono di definire la statistica per il test di ipotesi:

$$\{H_0 = \text{assenza di change points } H_1 = \text{presenza di change point}\}$$

Tale statistica test è rappresentata dal punto dove la grandezza della statistica test $|U_{m,n}|$ è più alta cioè

$$Z_n = |U_{m,n}|$$

La statistica test $U_{m,n}$ può essere calcolata in maniera ricorsiva

$$U_{m,n} = U_{m-1,n} + V_{m,n} \quad \text{per } t=2, \dots, n$$

$$\text{in cui } V_{m,n} = \sum_{j=1}^n \text{sgn}(X_m - X_j) \text{ e } U_{1,n} = V_{1,n}$$

Si dimostra che, sotto H_0 , la distribuzione della variabile Z_n è data dalla relazione in Eq. 2:

$$Pr Pr (Z_n > z) = 2 \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^{r+1} \exp\{-6zr^2/(n^3 + n^2)\} \cong 2 \exp\{-6z^2/(n^3 + n^2)\} \text{ (Eq. 2)}$$

per Z_n in cui z sono i valori assunti dalla variabile Z_n .

Fissato un livello di significatività α , ad esempio 0,05, se $Pr Pr (Z_n > z) < \alpha$ l'ipotesi nulla può essere rigettata.

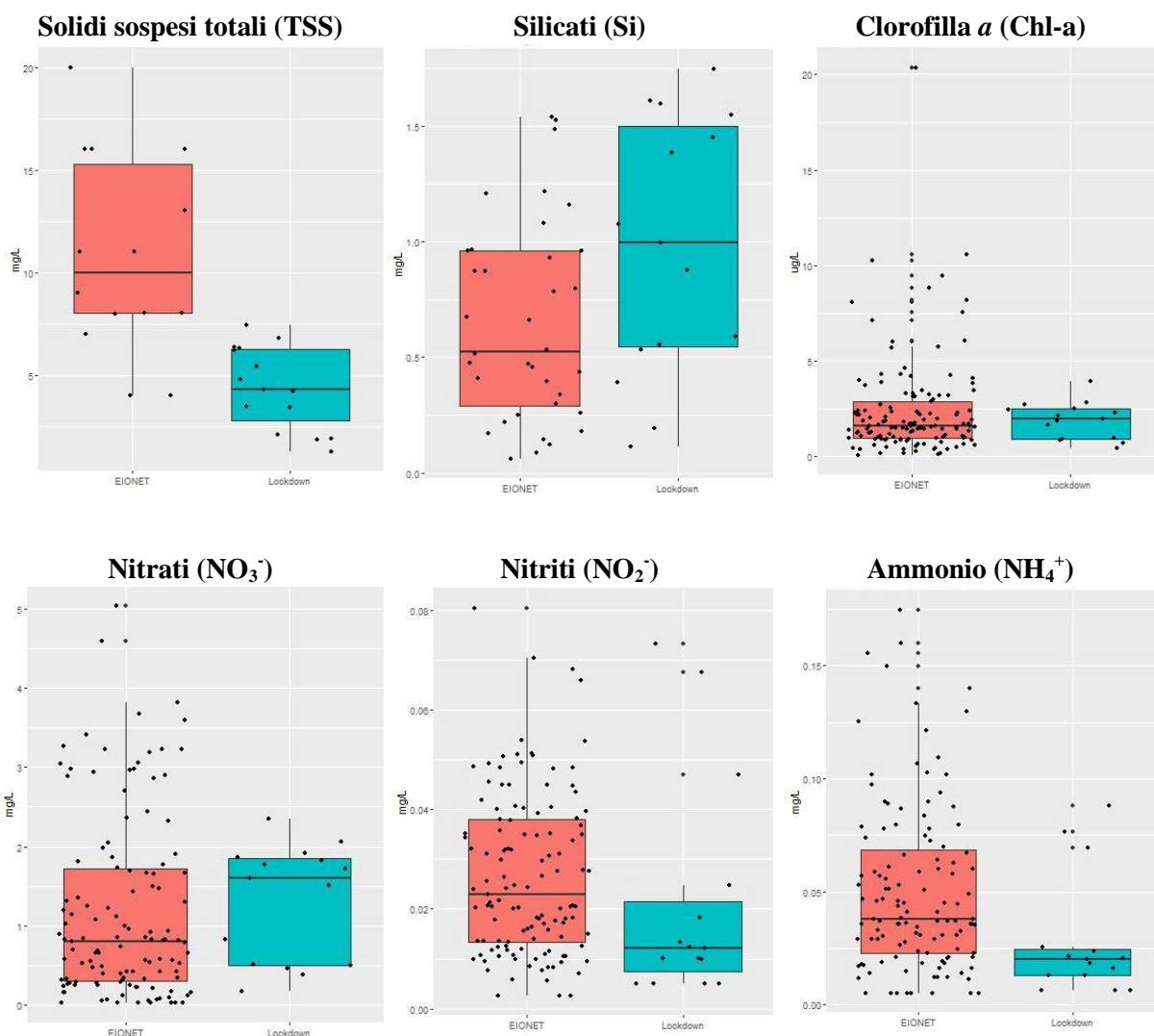
La distribuzione approssimata espressa in Eq. 2 è accurata alla seconda cifra decimale per valori di probabilità minori di 0,5 (Pettitt, 1979), ossia quelli di interesse per rilevare un *change point* significativo ai comuni livelli di significatività usati nelle analisi (0,10, 0,05, 0,001). Qualora si rilevi un *change point* significativo, l'istante m associato al valore z , ossia il punto in cui la serie $\{u_{1,n}, \dots, u_{n,n}\}$ presenta il massimo scostamento rispetto allo zero, rappresenta l'istante temporale in cui si colloca il *change point*.

4. RISULTATI

4.1 Tratto costiero compreso tra le foci dei fiumi Brenta - Adige

4.1.1 Nutrienti, clorofilla e solidi sospesi

Analizzando i dati della serie storica nella banca dati Eionet rispetto ai dati del periodo di campionamento *lockdown* e *post-lockdown* sulle stazioni in corrispondenza delle foci dei fiumi Brenta - Adige (Figura 6), si può notare come la diminuzione delle concentrazioni sia nettamente visibile nei solidi totali sospesi (TSS), nel fosforo totale (P-TDP), nitriti (NO_2^-) e nell'ammonio (NH_4^+). Il box plot relativo alla concentrazione dei TSS presente in Figura 6, mette in evidenza chiaramente il dimezzamento dei solidi totali sospesi durante la fase di *lockdown* e *post-lockdown* (in blu) rispetto ai valori Eionet (in rosso). Al contrario, la concentrazione dei nitrati e dei silicati risulta invece più alta mentre si mantiene invariata la concentrazione della clorofilla *a* (Chl-*a*), e dei fosfati (P-PO_4^{3-}).



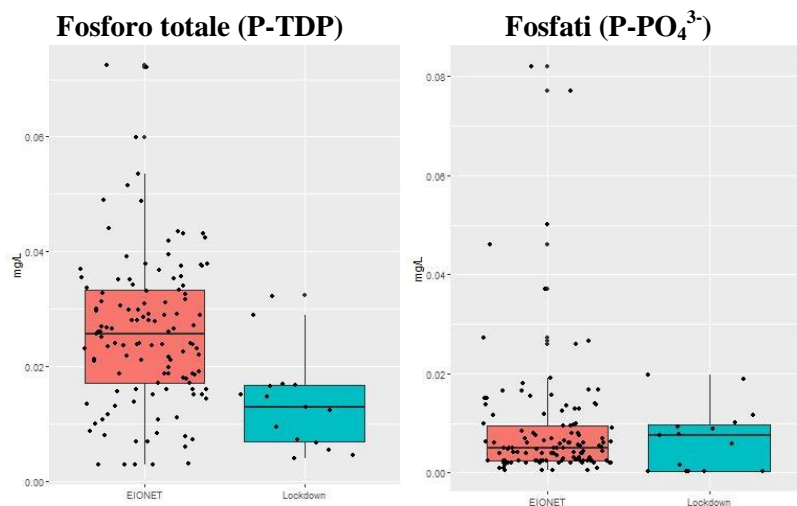


Figura 6 - Tratto costiero tra le foci dei fiumi Brenta - Adige: confronto tra dati dello studio Lockdown (in blu) e le serie storiche Eionet (in rosso), relativamente alle concentrazioni di solidi totali sospesi (TSS), silicati (Si), clorofilla a (Chl-a), nutrienti azotati disciolti (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), fosforo totale (P-TDP) e fosfati (P- PO_4^{3-}).

Nella zona delle foci dei fiumi Brenta - Adige, il test di Pettitt ha permesso di identificare un *change point* significativo in relazione al periodo del *lockdown* solamente in relazione alle concentrazioni di TSS (Figura 7). Infatti la variabilità dei dati relativi al monitoraggio ordinario Eionet è più alta di quella mostrata dai valori raccolti durante lo studio *Lockdown*.

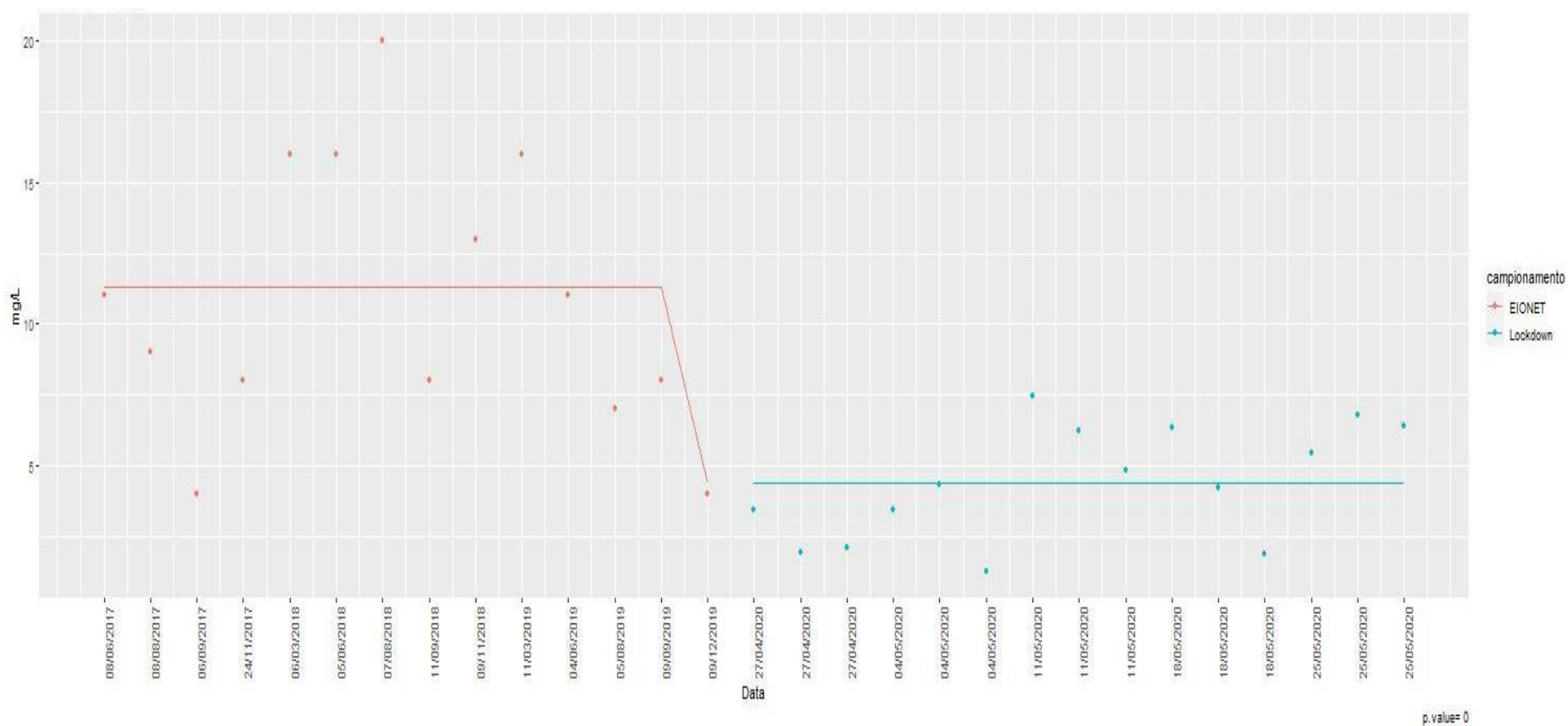


Figura 7 - Test di Pettitt – Solidi sospesi totali, Tratto costiero tra le foci dei fiumi Brenta - Adige.

Nel BOX 1 di seguito riportato vengono approfonditi i parametri analizzati in questo studio ma, che non possono essere confrontati con le serie storiche di Eionet, perchè non presenti in quella banca dati.

BOX 1. Andamento spaziale del particolato nel periodo lockdown e post-lockdown - Foci Brenta-Adige

Figura 8 riporta i dati relativi alla componente particolata nelle due stazioni poste agli estremi del transetto indagato che risentono maggiormente una dell'influsso costiero (10640) e l'altra dell'ambiente più prettamente marino (30640). L'andamento del carbonio organico particolato (POC) nelle stazioni interessate dalle foci dei fiumi Brenta - Adige evidenzia un trend di graduale incremento delle concentrazioni dal 27/04 all'11/05, mentre nelle due successive date di campionamento le concentrazioni mostrano una netta diminuzione, sia per la stazione costiera che per quella più al largo. I valori dei rapporti POC/TPN (azoto particolato totale) evidenziano un mix di contributi di fitoplancton e di sostanza particolata terrestre al particolato sospeso, con rapporti POC/Chl-a che sembrano suggerire una maggior influenza del fitoplancton nella stazione costiera durante il periodo di *lockdown*, e nella stazione al largo nel successivo *post-lockdown*. Le basse percentuali del rapporto POC/TSS in entrambe le stazioni indicano una maggior componente detritica inorganica al particolato rispetto a quella organica, ad eccezione della stazione posizionata al largo nella campagna del 04/05 che presenta un elevato contributo organico al particolato sospeso.

Osservando gli andamenti del DOC (Figura 9), non si evidenziano particolari trend: le concentrazioni risultano leggermente più elevate per le campagne del 11/5 e 18/5, con valori medi leggermente superiori per il periodo *post-lockdown*.

L'andamento dell'azoto totale disciolto (TDN, Figura 9) risulta invece meno omogeneo, con dei picchi di concentrazione nell'ultima campagna per entrambe le stazioni, in particolare per la stazione costiera nella campagna del 18/05 e per la stazione offshore nella campagna del 27/04. I contributi percentuali dell'azoto organico disciolto (DON) al TDN sono mediamente simili tra *lockdown* e *post-lockdown* (rispettivamente $42 \pm 17\%$ e $44 \pm 14\%$).



Figura 8 - Andamenti delle concentrazioni di POC e dei rapporti POC/TPN, POC/Chl-a, POC/TSS nelle stazioni costiera e offshore del transetto della zona tra le foci dei fiumi Brenta - Adige nel periodo 27/04/2020-25/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown.

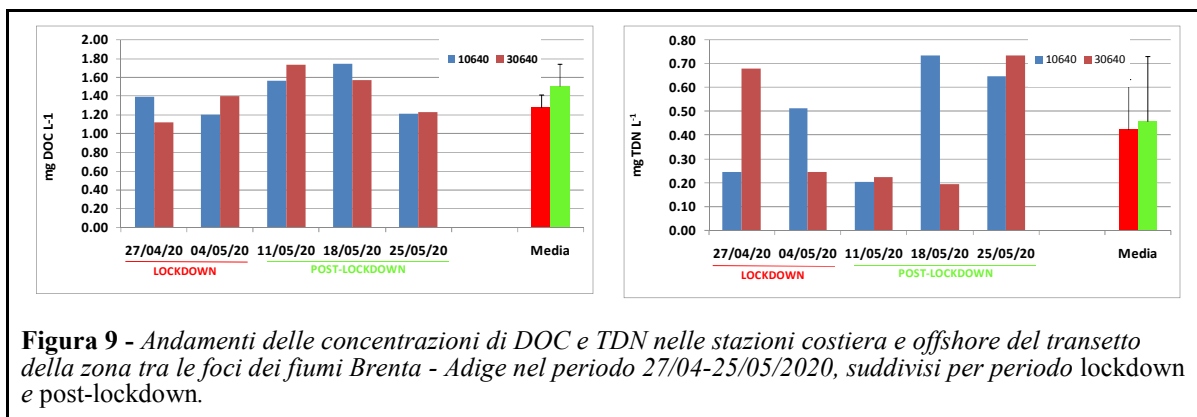


Figura 9 - Andamenti delle concentrazioni di DOC e TDN nelle stazioni costiera e offshore del transetto della zona tra le foci dei fiumi Brenta - Adige nel periodo 27/04-25/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown.

4.1.2 Prodotti della disinfezione

Come precedentemente descritto, la valutazione della concentrazione di prodotti della disinfezione nell'area compresa tra le foci dei fiumi Brenta - Adige è stata effettuata solo per i campioni prelevati nella prima, terza e quinta campagna.

Nella prima campagna (27/04/2020), tutte le sostanze sono risultate inferiori al LOQ salvo alcune eccezioni. Più precisamente, nella stazione più vicino alla costa (10640) è stata rilevata la presenza di benzene (0,08 µg/L), toluene (0,16 µg/L), e xilene (0,12 µg/L), mentre nella stazione intermedia (20640) solo tracce di toluene (0,04 µg/L). Nella stazione più al largo (30640) per nessuna sostanza indagata si sono registrate concentrazioni superiori al LOQ.

Un pattern simile è stato osservato anche nella terza campagna (11/05/20): tracce di benzene, toluene e xilene sono state rilevate nella stazione sottocosta 10640 (0,33, 0,37 e 0,23 µg/L, rispettivamente), tracce di benzene e toluene nella stazione intermedia 20640 (0,07 e 0,14 µg/L, rispettivamente), mentre per nessuna sostanza nella stazione al largo 30640 i risultati sono stati maggiori del LOQ.

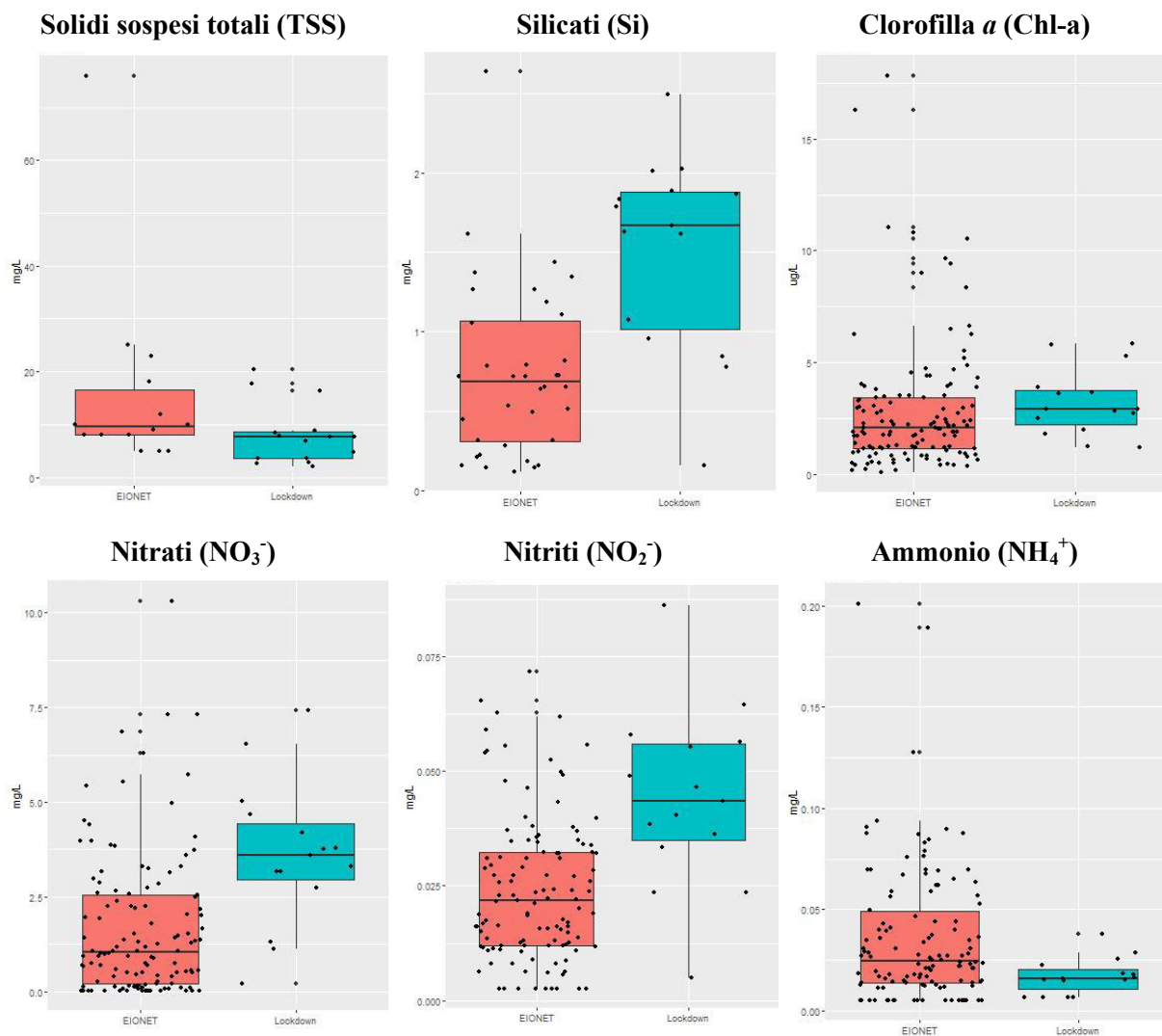
Nell'ultima campagna, quella del 25/05/20, tutte le sostanze sono risultate inferiori al LOQ in tutte le stazioni.

E' possibile fare un confronto con i dati Eionet solo per la stazione più vicina alla costa (10640), in quanto per le altre stazioni non ci sono dati a disposizione. Dal confronto risulta un sostanziale allineamento tra le evidenze ottenute nel presente monitoraggio e lo storico. Nel corso del quinquennio 2014-2019, infatti, è stata rilevata solo la presenza di benzene, toluene e xilene in maniera saltuaria (8 %, 4 % e 15 % dei campionamenti, rispettivamente) e in tracce (come media 0,05±0,01, 0,18, 0,12±0,09 µg/L, rispettivamente).

4.2 Foce Po

4.2.1 Nutrienti, clorofilla e solidi sospesi

In corrispondenza della foce del Po, i dati relativi allo studio *Lockdown* rispetto a quelli della serie storica Eionet, evidenziano una leggera diminuzione delle concentrazioni di ammonio e dei solidi sospesi totali (TSS), invariata invece risulta la concentrazione di fosforo totale (P-TDP). Si osserva un aumento delle concentrazioni degli altri parametri: silicati (Si), nitriti e nitrati (NO_2^- , NO_3^-), e fosfati (P-PO_4^{3-}). La Figura 10 mostra chiaramente l'aumento della concentrazione dei silicati nei campioni analizzati nello studio *Lockdown*.



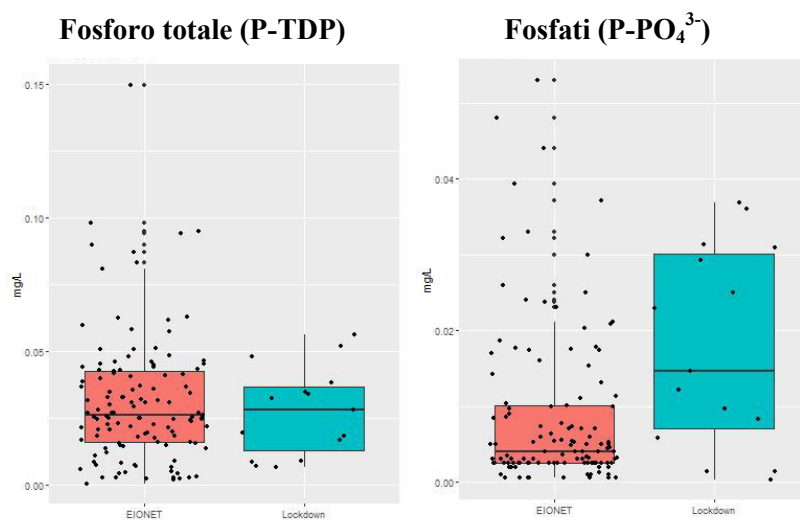


Figura 10 - Foce Po: confronto tra dati dello studio Lockdown (etichetta Lockdown) e le serie storiche Eionet relativamente alle concentrazioni di solidi totali sospesi (TSS), silicati (Si), clorofilla a (Chl-a), nutrienti azotati disciolti (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), fosforo totale (P-TDP) e fosfati ($P-PO_4^{3-}$).

Nella foce del Po, il test di Pettitt (Figura 11) ha permesso di individuare un *change point* significativo tra i dati del monitoraggio Eionet e quelli raccolti durante il progetto Lockdown solamente in relazione alle concentrazioni di silicati, registrando valori medi più elevati rispetto a quelli registrati durante monitoraggio ordinario tra il 2014 e il 2019.

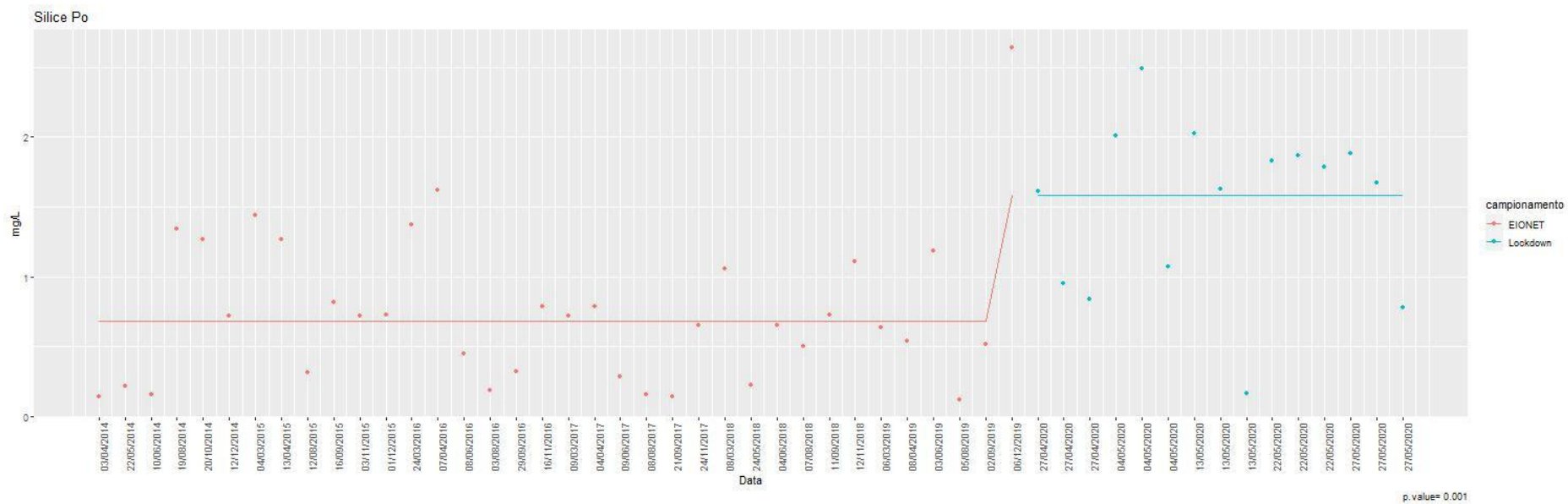


Figura 11 - Test di Pettitt – Silicati, foce Po.

BOX 2. Andamento spaziale del particolato nel periodo lockdown e post-lockdown – Foce Po

Le concentrazioni di POC risultano significativamente più elevate nella stazione costiera (16010) rispetto a quella offshore (36010; Figura 12). Gli andamenti temporali nella stazione costiera evidenziano un trend di incremento delle concentrazioni nelle prime tre campagne, al contrario della stazione offshore in cui le concentrazioni tendono ad un graduale decremento. I rapporti POC/TPN risultano più elevati per la stazione al largo, rispetto a quella costiera, che presenta valori abbastanza simili nelle date di campionamento, tipici di un mix di sostanze organiche di origine fitoplanctonica (in particolare nelle date 13/05 e 27/05) e di apporti terrestri. I rapporti POC/Chl-a evidenziano una diminuzione nelle prime due date di campionamento in entrambe le stazioni, per poi tornare a salire nelle ultime due campagne, soprattutto nella stazione costiera, indicando una graduale diminuzione del contributo del fitoplancton al particolato sospeso. Mediamente il contributo della componente fitoplanctonica al particolato sospeso risulta maggiore per la stazione offshore rispetto a quella costiera, sebbene in questa i contributi della componente organica risultino più elevati, ad eccezione della prima data di campionamento, come suggerito dai rapporti POC/TSS.

Le concentrazioni di DOC risultano massime per la prima campagna di campionamento in entrambe le stazioni (Figura 13). Nelle successive campagne i valori risultano leggermente più bassi e non evidenziano particolari trend. Il TDN presenta invece un andamento più irregolare, con picchi di concentrazione, in particolare nella stazione costiera, nelle campagne del 27/04 e 04/05 (Figura 13). I valori medi risultano di conseguenza più elevati nel periodo del *lockdown* rispetto al *post-lockdown*. Il contributo medio percentuale della componente organica azotata (DON) al TDN risulta più basso nel periodo del *lockdown* ($15 \pm 7\%$) rispetto al *post-lockdown* ($34 \pm 21\%$).

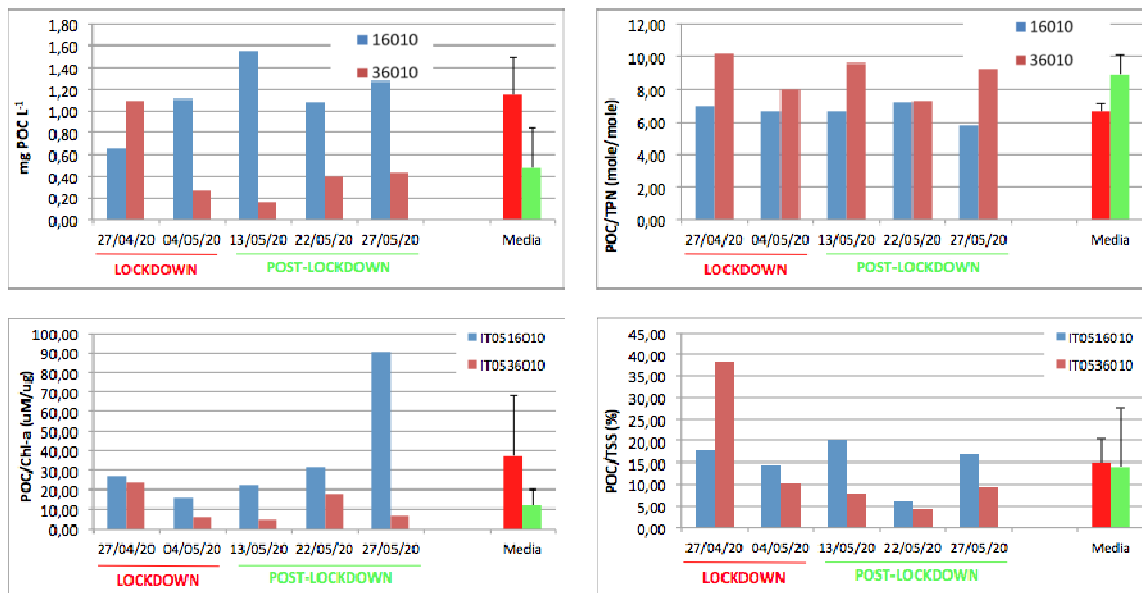


Figura 12 - Andamenti delle concentrazioni di POC e dei rapporti POC/TPN, POC/Chl-a, POC/TSS nelle stazioni costiera e offshore della zona della foce del Po nel periodo 27/04-27/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown.

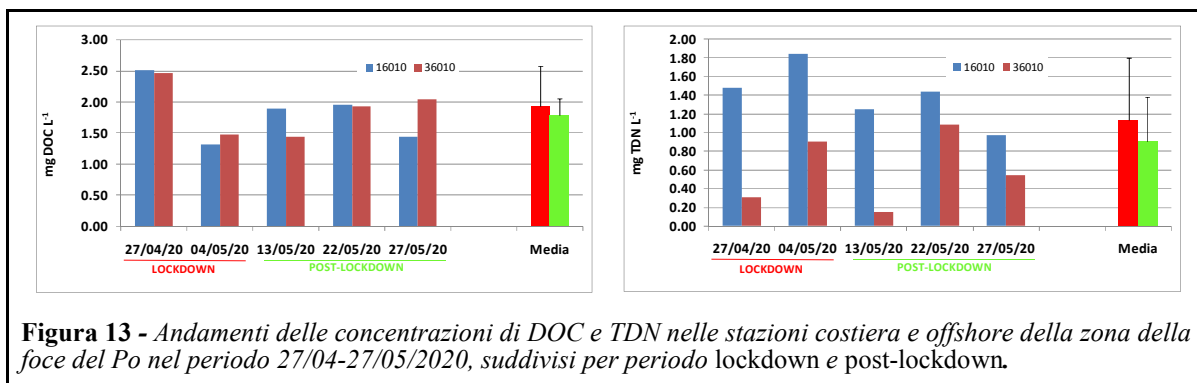


Figura 13 - Andamenti delle concentrazioni di DOC e TDN nelle stazioni costiera e offshore della zona della foce del Po nel periodo 27/04-27/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown.

4.2.2 Prodotti della disinfezione

Come per le foci Brenta - Adige, anche per la foce del Po la valutazione della concentrazione di sostanze usate in prodotti della disinfezione è stata effettuata solo nei campioni prelevati nella prima, terza e ultima campagna del progetto *Lockdown*.

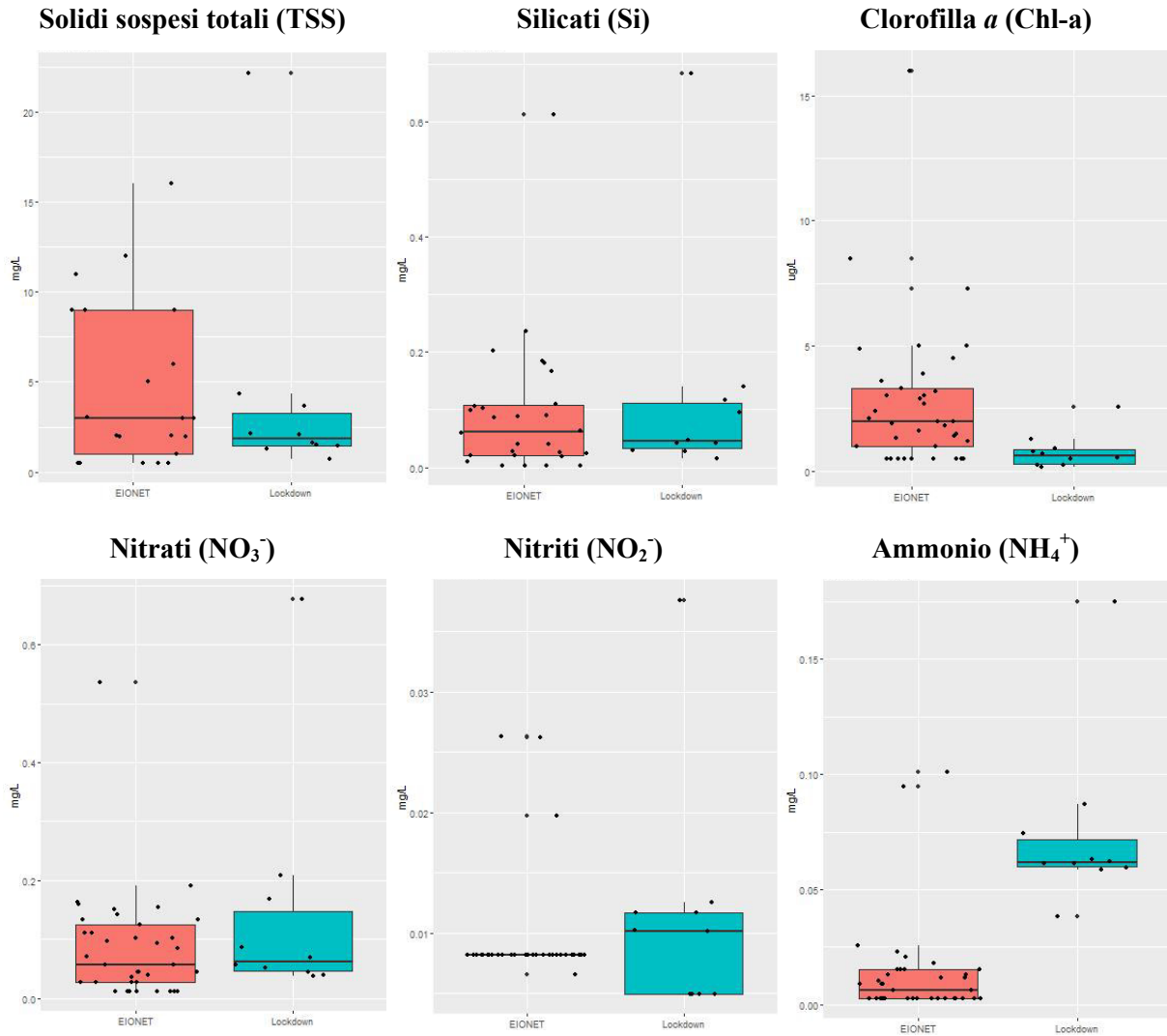
Il monitoraggio chimico ha evidenziato la generale assenza delle sostanze disinfettanti nell'acqua, ad esclusione di poche eccezioni. Le eccezioni riguardano tutte la stazione più vicino alla costa (16010) dove è stata rilevata la presenza di benzene (0,07 µg/L) e toluene (0,14 µg/L) nella prima campagna (27/04/2020), e di solo toluene (0,03 µg/L) nell'ultima campagna (27/05/2020).

Tali dati risultano sostanzialmente in linea con i dati Eionet relativi al quinquennio 2014-2019, e anche con quanto registrato nel tratto alle foci dei fiumi Brenta - Adige. Tracce di benzene e toluene infatti sono state registrate anche tra il 2014 e il 2019 nella stazione 16010, in maniera sporadica (13 % e 8 % dei campionamenti, con una media di media 0,06±0,03 e 0,05±0,02 µg/L rispettivamente). Oltre a queste due sostanze, nel quinquennio precedente è stata rilevata anche la presenza di xilene (10 % dei campionamenti, media di 0,18±0,11 µg/L). Non sono disponibili dati Eionet relativi alle altre due stazioni da usare a confronto.

4.3 Foce Tevere

4.3.1 Nutrienti, clorofilla e solidi sospesi

I risultati delle stazioni in corrispondenza della foce del Tevere mostrano una diminuzione di TSS e Chl-a durante il periodo di *lockdown* e *post-lockdown*, rispetto alle serie storiche Eionet, un aumento invece della componente azotata (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+). La Figura 14, mostra chiaramente l'aumento della concentrazione dell'ammonio nei campioni analizzati nello studio *Lockdown*.



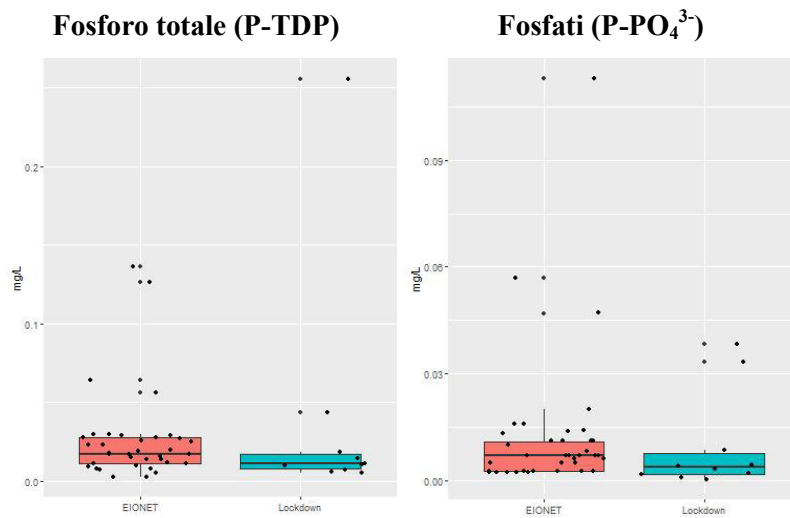


Figura 14- Foce Tevere: confronto tra dati del progetto Lockdown (in blu) e le serie storiche Eionet (in rosso) relativamente alle concentrazioni di solidi totali sospesi (TSS), silicati (Si), clorofilla a (Chl-a), nutrienti azotati disciolti (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), fosforo totale (P-TDP) e fosfati ($P-PO_4^{3-}$).

L'unico *change point* significativo individuato dal test di Pettitt nella foce del Tevere, riguarda le concentrazioni dell'ammonio, con spiccato aumento rispetto ai valori precedenti di Eionet (Figura 15). Considerato il valore di agosto 2019 come potenzialmente anomalo, la distribuzione dei dati di ammonio registrati nel periodo di *lockdown* si attesta su valori medi più alti rispetto ai dati Eionet, indicando la presenza di un *change point*.

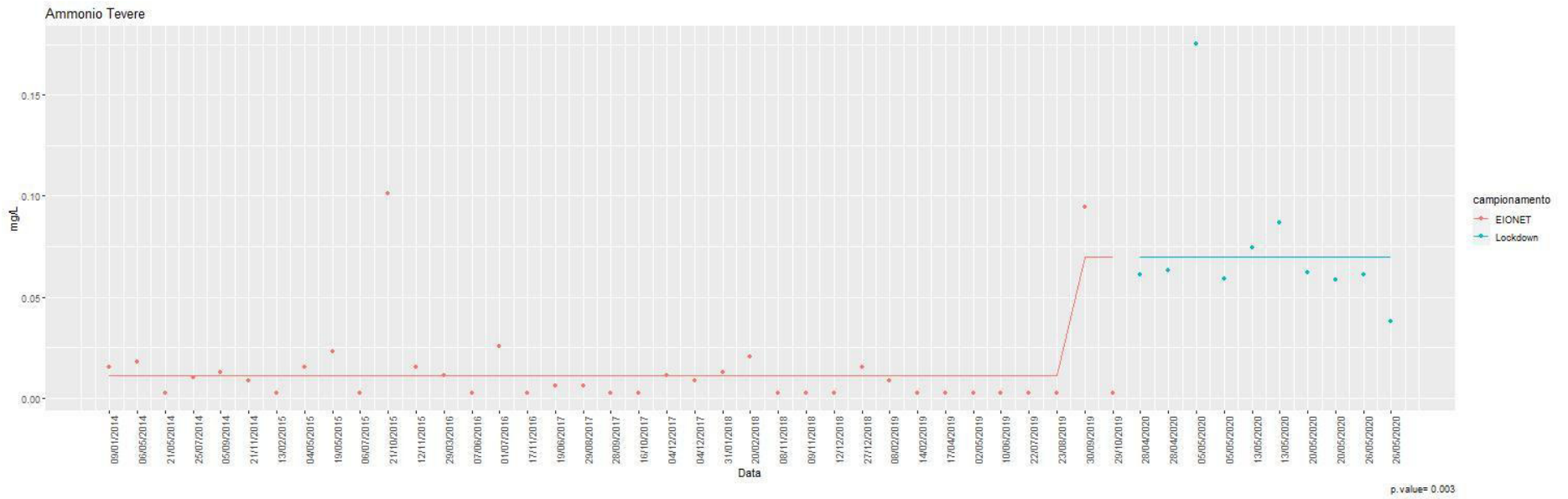


Figura 15 - Test di Pettitt - Ammonio, foce Tevere

BOX 3. Andamento spaziale del particolato nel periodo lockdown e post-lockdown – Foce Tevere

Anche alla foce del Tevere (Figura 16) il POC mostra nelle prime tre date di campionamento un graduale decremento delle concentrazioni, con un incremento nelle ultime due date di campionamento. Ad eccezione dell'ultima campagna, in cui i valori risultano maggiori per la stazione settentrionale (esposta all'impatto del Tevere in conseguenza alla direzione delle correnti marine), le concentrazioni delle due stazioni risultano tendenzialmente paragonabili. I rapporti POC/TPN invece, risultano più elevati nella stazione a sud, e indicano un minor contributo di sostanze organiche di origine fitoplanctonica, come evidenziato anche dal rapporto POC/Chl-a, in particolare nelle campagne *post-lockdown*. I rapporti POC/TSS mostrano valori più bassi nelle campagne 05/05 e 13/05 suggerendo un minor contributo della componente organica al particolato. Nelle altre date di campionamento i contributi risultano invece paragonabili, sia nella stazione settentrionale che in quella meridionale.

Le concentrazioni di DOC risultano abbastanza omogenee sia temporalmente che tra le due stazioni, con un abbassamento dei valori per la stazione a sud della foce nella campagna del 13/05 (Figura 16).

Anche le concentrazioni del TDN risultano omogenee, ad eccezione di un picco di concentrazione nella campagna del 05/05 nella stazione a nord della foce (Figura 167). Il contributo medio percentuale dell'azoto organico disciolto (DON) al TDN risulta più elevato per il periodo *post-lockdown* ($56 \pm 20 \%$), rispetto al periodo *lockdown* ($38 \pm 18 \%$).

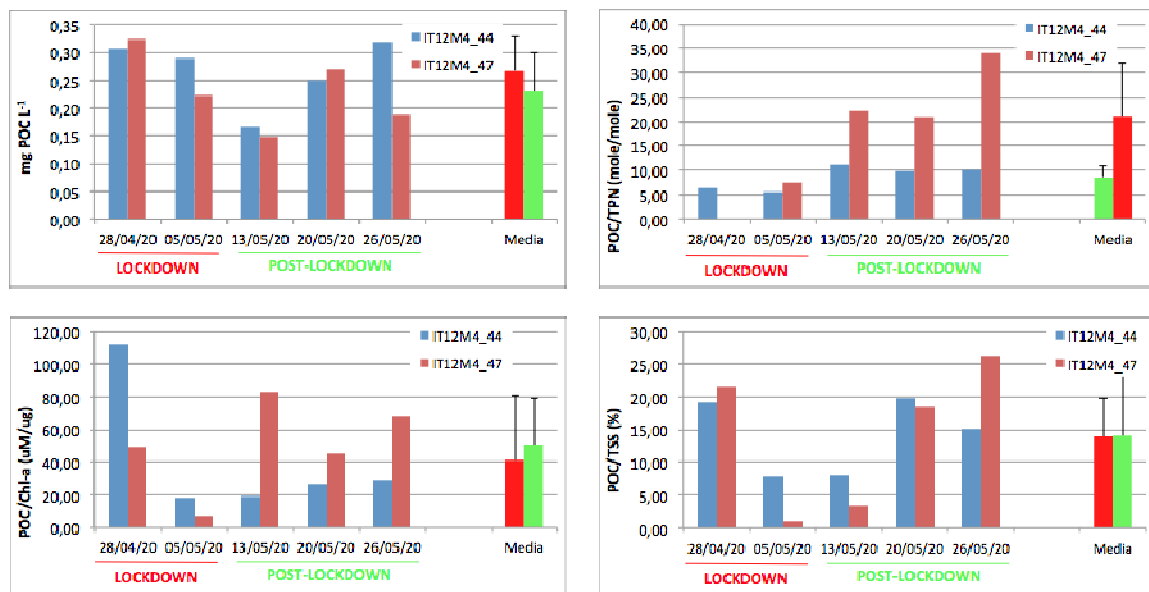


Figura 16 - Andamenti delle concentrazioni di POC e dei rapporti POC/TPN, POC/Chl-a, POC/TSS nelle stazioni a nord e a sud della foce del Tevere nel periodo 28/04-26/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown.

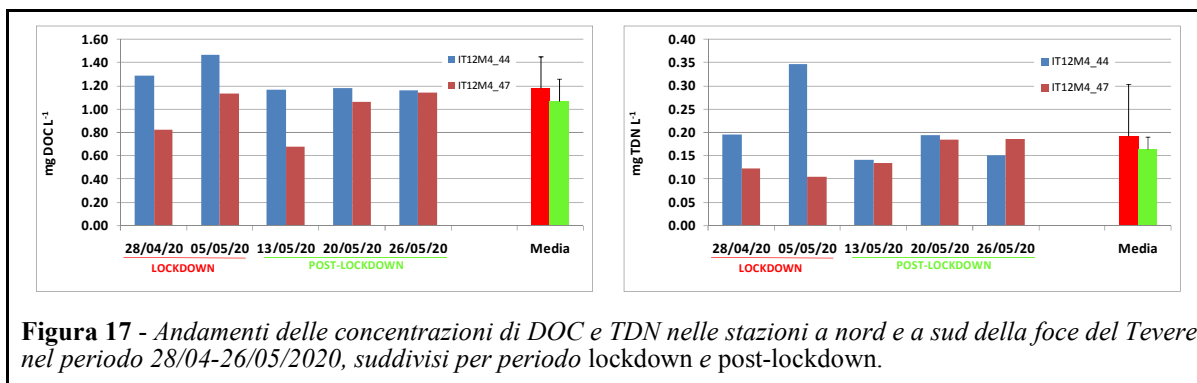


Figura 17 - Andamenti delle concentrazioni di DOC e TDN nelle stazioni a nord e a sud della foce del Tevere nel periodo 28/04-26/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown.

4.3.2 Prodotti della disinfezione

Con l'eccezione di benzene e toluene, le concentrazioni dei prodotti della disinfezione monitorate sono risultate inferiori al LOQ in entrambe le stazioni e nelle cinque campagne di campionamento. La sola eccezione è stata la presenza di benzene (1 µg/L) rilevata solo nella seconda campagna (05/05/20) in corrispondenza della stazione IT12M4_44, e di toluene rilevata in entrambe le stazioni nella quarta campagna del 20/05/20 (0,9 µg/L nella IT12M4_44 e 0,3 µg/L nella IT12 M4_47).

Per entrambe le stazioni, è possibile fare un confronto con i dati Eionet solo per un ridotto sottogruppo di sostanze (1,2-Dicloroetano, Benzene, Cloroformio (CHCl₃), Diclorometano, Esaclorobutadiene (HCBd), Tetracloroetilene (Percloroetilene, C₂Cl₄), Tetracloruro di carbonio (Tetraclorometano, CCl₄), Tricloroetilene (Trielina)), e per tali sostanze, nel quinquennio 2014-2019, le concentrazioni sono sempre risultate inferiori al LOQ.

4.4 Foce Metauro

4.4.1 Nutrienti e solidi sospesi

Analizzando i dati della serie storica della banca dati Eionet rispetto ai dati dello studio *Lockdown* sulle stazioni in corrispondenza della foce del Metauro, si può notare come leggere diminuzioni delle concentrazioni siano visibili per silicati (Si), nitrati e nitriti (NO_3^- , NO_2^-). L'ammonio invece risulta più alto, come evidenziato chiaramente nella Figura 18, dove l'aumento della concentrazione di ammonio (NH_4^+) è visibile in tutte le 5 campagne di prelievo da fine aprile a fine maggio 2020. Nella foce del Metauro non sono stati raccolti i campioni per l'analisi di Chl-a e non è possibile il confronto con i dati Eionet. Non si riportano i dati relativi ai TSS per carenza di dati Eionet a confronto (vedi Tabella 3).

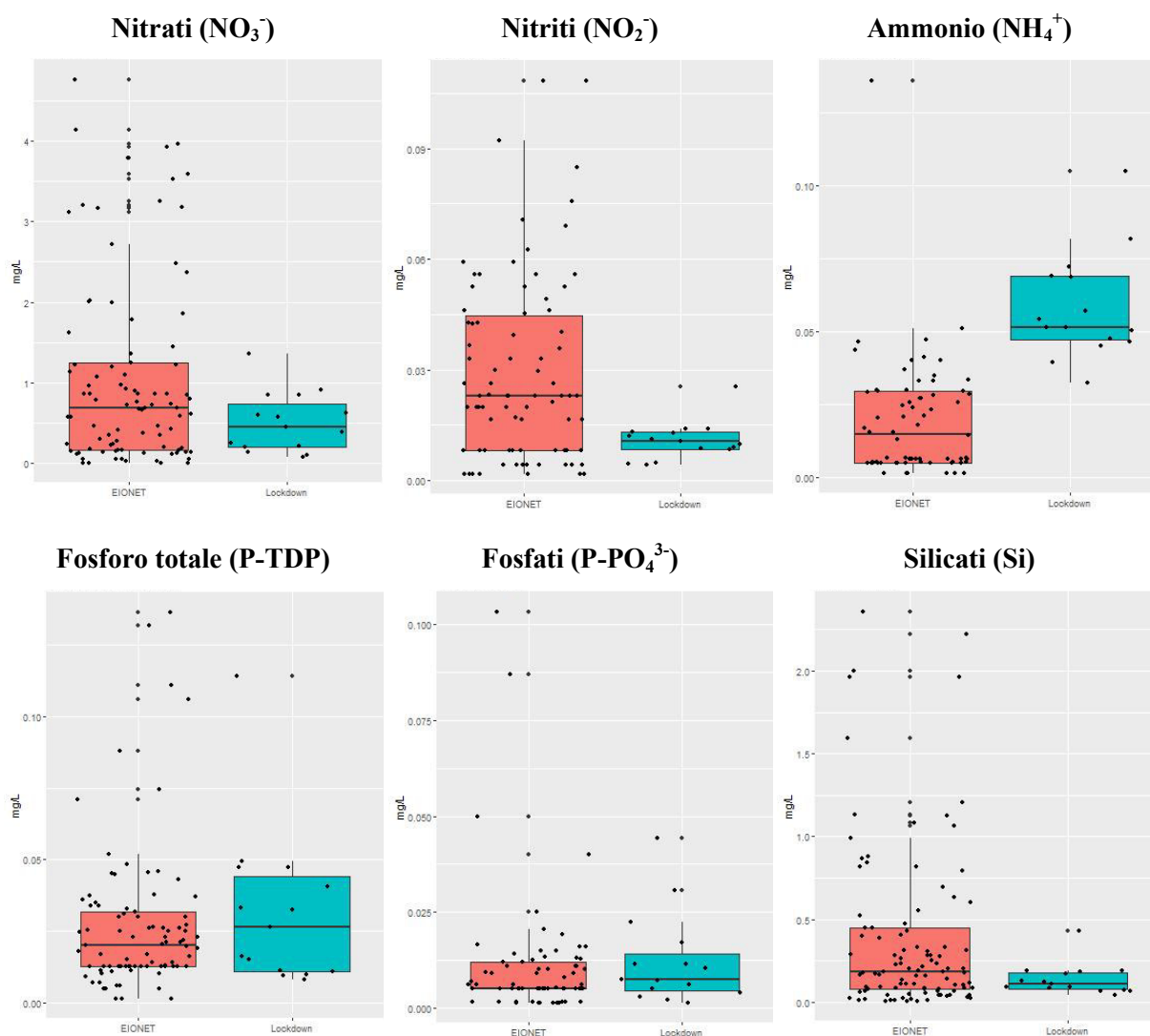


Figura 18- Foce Metauro: confronto tra dati dello studio Lockdown (in blu) e le serie storiche Eionet (in rosso) relativamente alle concentrazioni di nutrienti azotati disciolti (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), fosforo totale (P-TDP), fosfati (P-PO_4^{3-}) e silicati (Si).

Nella foce del Metauro, l'unico parametro per il quale è stato riscontrato un *change point* significativo in relazione al periodo campionato tra fine aprile e fine maggio 2020 è l'ammonio (vedi Figura 19).

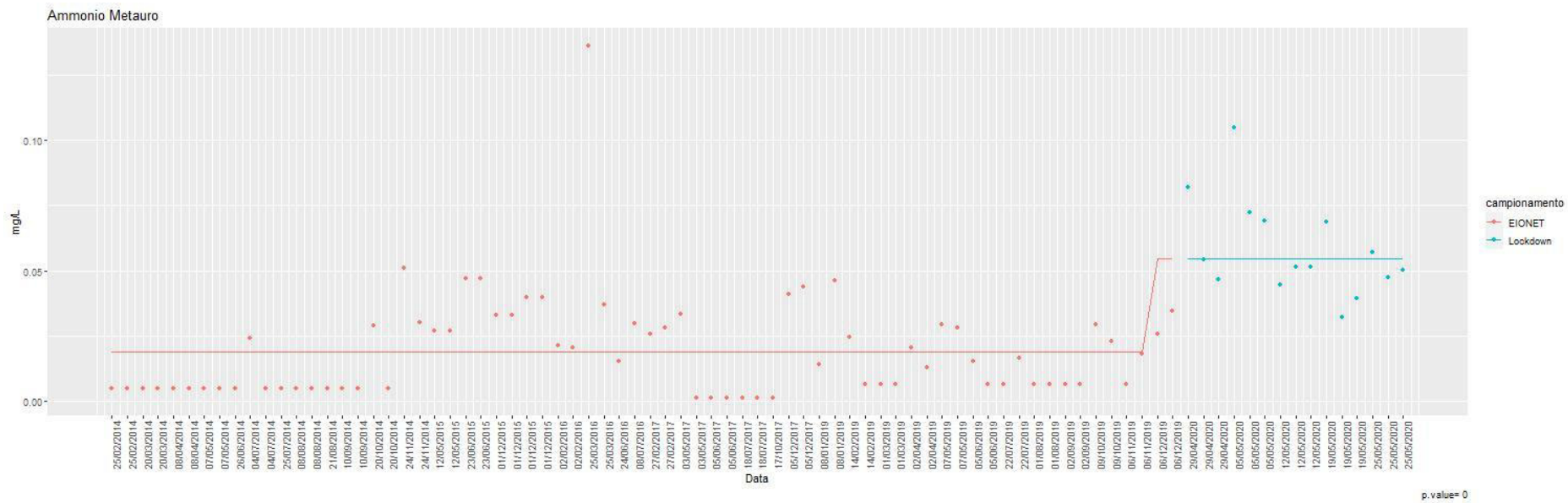


Figura 19 - Test di Pettitt - Ammonio, foce Metauro

BOX 4. Andamento spaziale del particolato nel periodo lockdown e post-lockdown – Foce Metauro

Alla foce del Metauro, le concentrazioni di POC risultano mediamente più elevate per la stazione offshore (IT011-1803), rispetto a quella costiera (IT011-0103; Figura 20). Gli andamenti temporali risultano invece paragonabili e mostrano una diminuzione delle concentrazioni nelle prime due date di campionamento, seguite da un incremento nel periodo *post-lockdown*, in particolare per la stazione situata più al largo. I rapporti POC/TPN evidenziano valori generalmente superiori al rapporto di Redfield (6.6) tipico di particolato di origine fitoplanctonica, suggerendo una degradazione preferenziale della componente azotata rispetto a quella carboniosa. I rapporti POC/TSS evidenziano un graduale decremento della componente organica al particolato sospeso nella stazione costiera ad eccezione dell'ultima campagna, in cui tale contributo incrementa. La stazione offshore mostra invece, in media, contributi organici più elevati, con una evidente diminuzione nella campagna 19/05, simile a quanto osservato per la stazione più costiera.

Le concentrazioni di DOC risultano omogenee in tutte le campagne di campionamento per entrambe le stazioni, ad eccezione di un picco di concentrazione osservato nella campagna del 12/05 nella stazione offshore (Figura 21). Anche le concentrazioni di TDN non evidenziano particolari trend (Figura 21). Il contributo medio percentuale del DON al TDN risulta leggermente più elevato per il periodo *post-lockdown* ($63 \pm 15 \%$) rispetto al *lockdown* ($54 \pm 20 \%$), sebbene con elevate dispersioni attorno al valore medio.



Figura 20 - Andamenti delle concentrazioni di POC e dei rapporti POC/TPN, POC/TSS nelle stazioni costiera e offshore della zona della foce del Metauro nel periodo 29/04-25/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown. (Non è stato possibile calcolare i rapporti POC/Chl-a poiché non sono state effettuate le determinazioni della clorofilla a per queste stazioni).

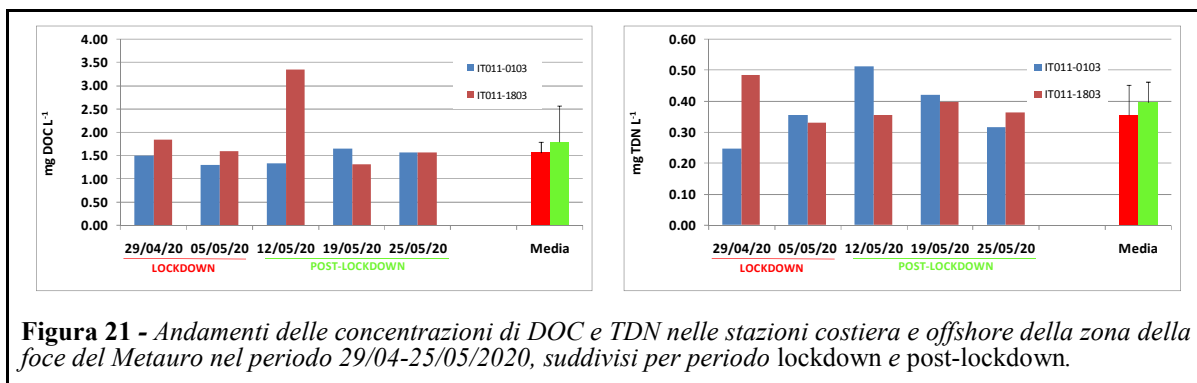


Figura 21 - Andamenti delle concentrazioni di DOC e TDN nelle stazioni costiera e offshore della zona della foce del Metauro nel periodo 29/04-25/05/2020, suddivisi per periodo lockdown e post-lockdown.

4.4.2 Prodotti della disinfezione

Nella foce del Metauro tutti i prodotti della disinfezione sono risultati al di sotto dei limiti di quantificazione in tutti i campioni prelevati durante tutte le cinque campagne di monitoraggio.

Nel database Eionet 2014-2019 sono disponibili dati a confronto solo per la stazione IT011-0003 e limitatamente ad un sottogruppo di sostanze (1,1,1 Tricloroetano, 1,2 Diclorobenzene, 1,2 Dicloroetano, 1,3 Diclorobenzene, 1,4 Diclorobenzene, Benzene, Clorobenzene, Cloroformio (CHCl₃), Diclorometano, Esaclorobutadiene (HCBD), Tetracloroetilene (Percloroetilene, C₂Cl₄), Tetracloruro di carbonio (Tetraclorometano, CCl₄), Toluene, Tricloroetilene (Trielina)). Come nel presente studio, anche nello storico le concentrazioni di tali sostanze sono sempre risultate inferiori ai rispettivi LOQ.

4.5 Valutazione dei rapporti isotopici nelle quattro aree di indagine

Nelle Figure 22-25 viene rappresentata sul piano bidimensionale la distribuzione degli isotopi stabili del carbonio e dell'azoto relativi al particolato nella fase *lockdown* e *post-lockdown* e per le diverse foci indagate. Sono inoltre rappresentati i domini isotopici delle fonti individuate (depuratori, zootecnia, plancton marino, piante C3, piante C4). Come si evince dalle Figure 22-25, non si evidenziano particolari differenze tra i due periodi.

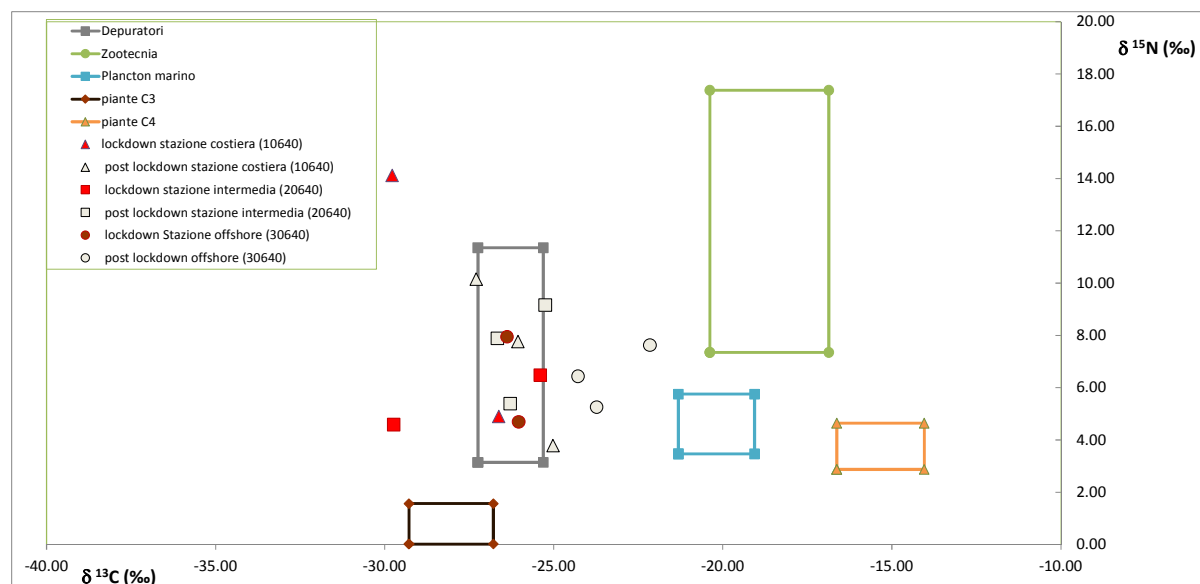


Figura 22 - Tratto di mare tra le foci dei fiumi Brenta - Adige – Rapporti degli isotopi stabili del carbonio e dell'azoto nella fase lockdown e post-lockdown e impronta isotopica di diverse tipologie di pressioni.

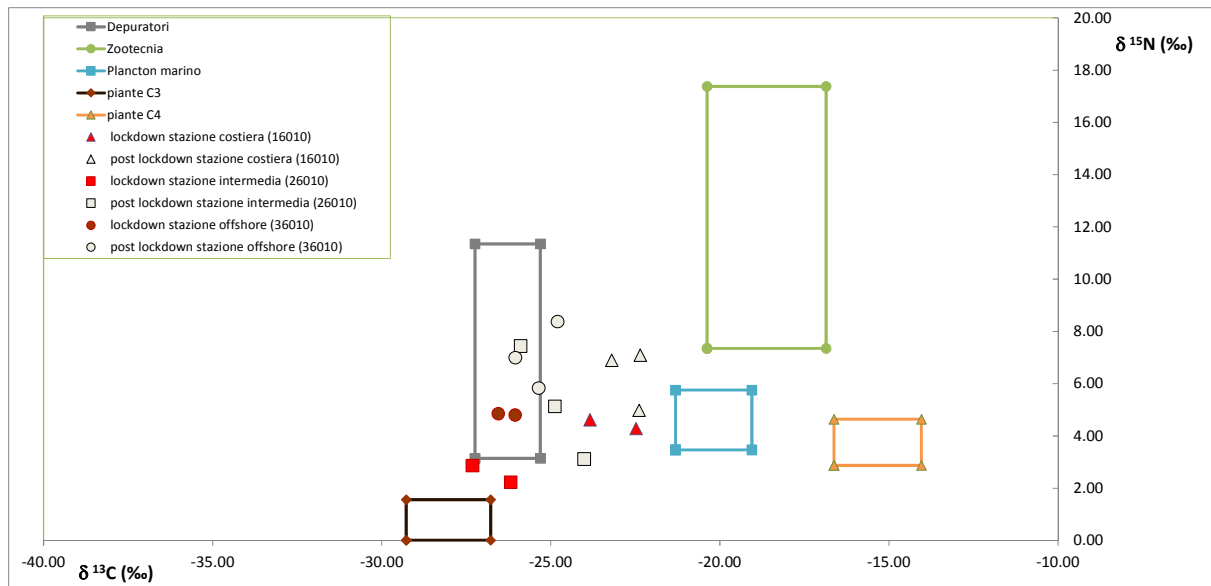


Figura 23 - Foce Po – Rapporti degli isotopi stabili del carbonio e dell'azoto nella fase lockdown e post-lockdown e impronta isotopica di diverse tipologie di pressioni.

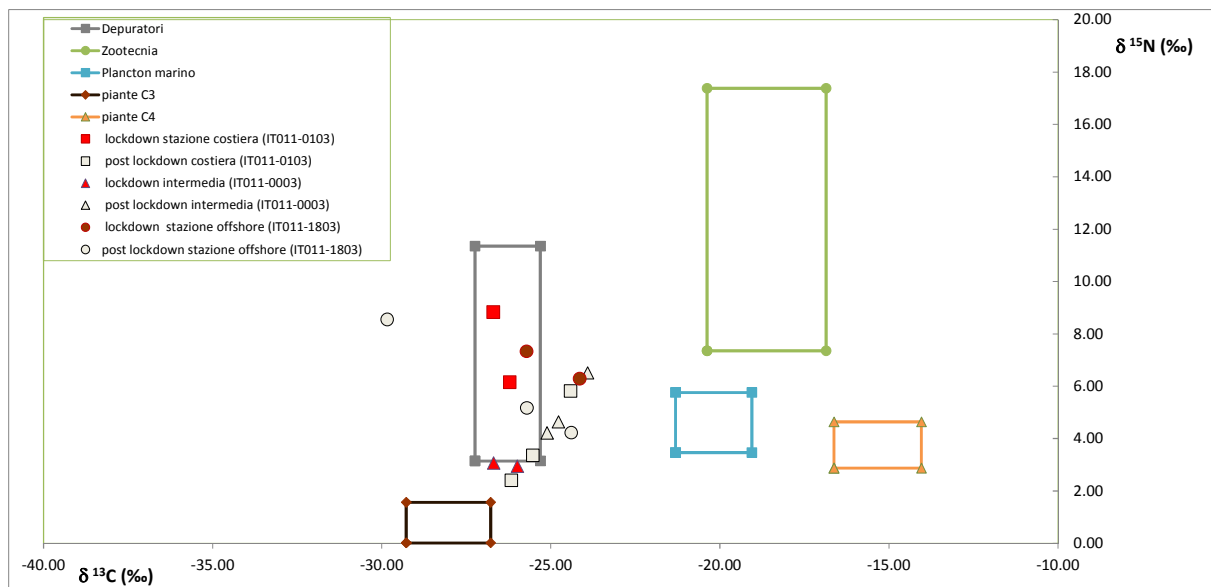


Figura 24 - Foce Metauro – Rapporti degli isotopi stabili del carbonio e dell'azoto nella fase lockdown e post-lockdown e impronta isotopica di diverse tipologie di pressioni.

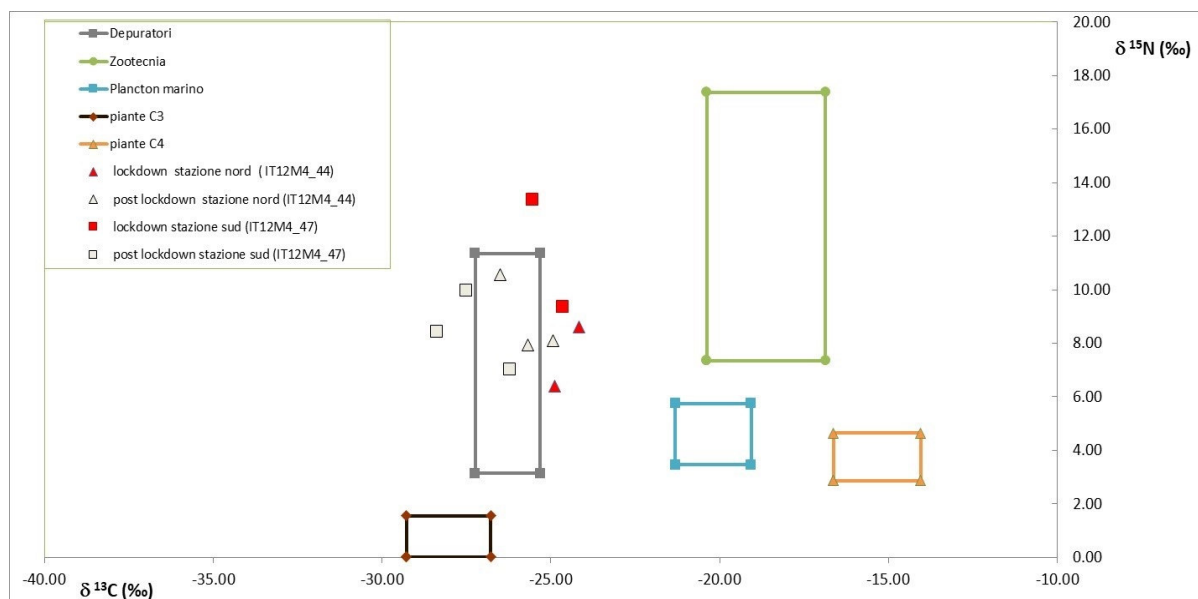


Figura 25 - Foce Tevere – Rapporti degli isotopi stabili del carbonio e dell'azoto nella fase lockdown e post-lockdown ed impronta isotopica di diverse tipologie di pressioni.

I dati isotopici sono stati elaborati mediante l'utilizzo del software SIAR in R (Quaderno ISPRA 2/2018, Rapporto ISPRA 217/2015). Il modello SIAR (Parnell et al., 2008; Parnell et al., 2010) è basato sul calcolo del sistema indeterminato di equazioni lineari mediante l'utilizzo di tecniche di statistica Bayesiana avanzata al fine di identificare i contributi proporzionali delle varie sorgenti potenziali identificate dal modello concettuale. I modelli Bayesiani restituiscono i valori dei contributi proporzionali sotto forma di distribuzione di probabilità (descrittori di tendenza centrale e intervalli di fiducia) (Moore et al., 2006; Moore and Semmens, 2008; Jackson et al., 2009; Parnell et al., 2010; Fry, 2013). Il software è liberamente accessibile on-line (<http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>).

Mediante l'applicazione del modello SIAR è possibile determinare il potenziale contributo dovuto alle fonti individuate nel modello concettuale. In associazione alle pressioni antropiche, le fonti individuate consistono in scarichi dei depuratori e attività di zootecnia/fertilizzazione minerale, mentre le fonti associate agli input naturali sono il plancton marino ed il contributo dei detriti legnosi delle piante di tipo C3 (specie arboree tipiche del clima temperato, ma anche i cereali come frumento, orzo, riso) e C4 (come mais, sorgo, miglio), quest'ultime fonti attribuite all'agricoltura prevalente nelle aree considerate.

I risultati ottenuti (Figura 26) mostrano per tutte e quattro le foci la predominanza della fonte associata agli scarichi dei depuratori civili; in particolare il contributo percentuale è maggiore del 50 % sia per le foci dei fiumi Brenta - Adige che per il fiume Tevere. Nel caso degli apporti derivanti dal fiume Po e dal fiume Metauro, risultano elevati i contributi derivanti dagli apporti naturali (plancton marino e detriti di piante terrestri). In tutte e quattro le foci risulta presente un contributo che varia tra il 10 % e il 20 % attribuito alle fonti zootecniche.

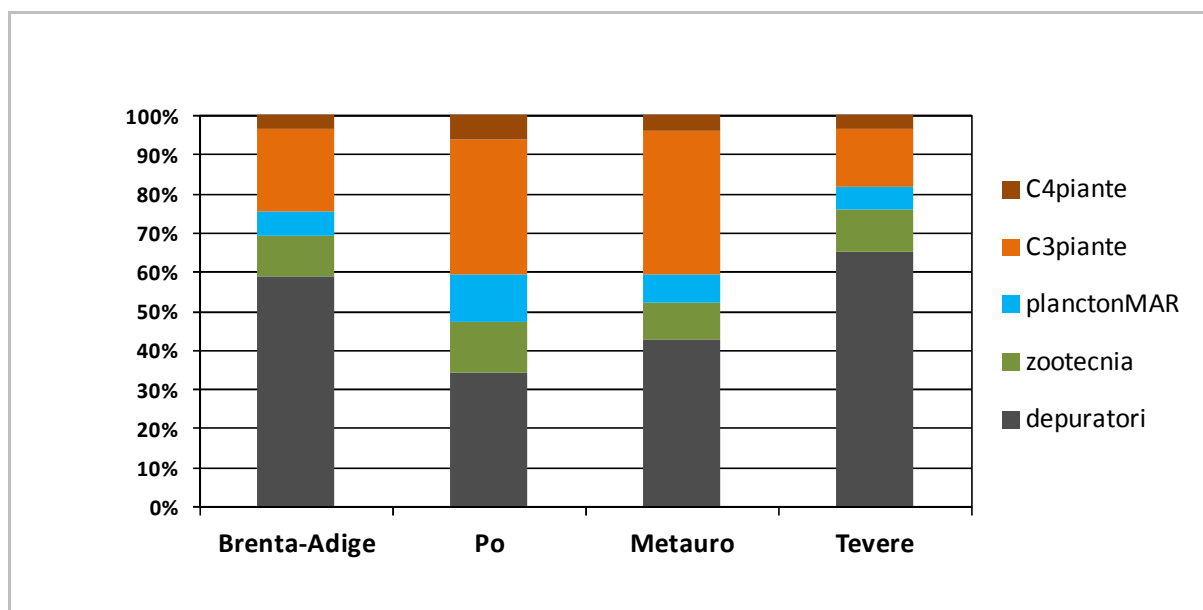


Figura 26 - Contributi percentuali delle fonti (piante C3 e C4, plancton marino, zootecnia e depuratori civili) nelle quattro aree oggetto di indagine nel progetto Lockdown.

5. CONCLUSIONI

Dal confronto con i dati Eionet per i parametri quali solidi sospesi totali, clorofilla *a*, nutrienti disciolti (composti dell'azoto, del fosforo e silicati) nelle quattro foci analizzate, si evidenziano alcune differenze rispetto al periodo considerato nello studio *Lockdown*, in particolare:

- nell'area interessata dalle foci dei fiumi Brenta - Adige si evidenzia una diminuzione di concentrazione dei solidi sospesi totali;
- nella foce del Po si evidenzia un incremento di silicio probabilmente legato a processi biogeochimici;
- nelle zone influenzate da Metauro e da Tevere si evidenzia un incremento dell'azoto ammoniacale, presumibilmente determinato o da una elevata pressione sui depuratori con conseguente ridotta nitrificazione, o un input diretto in mare come confermato anche dai dati isotopici del particellato.

E' importante sottolineare la rilevanza delle serie storiche come la banca dati Eionet. Le serie storiche sono fondamentali per poter verificare eventuali differenze in situazioni specifiche e puntuali come quelle evidenziate in questo studio *Lockdown*. I soli dati del campionamento del periodo *lockdown* e *post-lockdown*, senza il test di Pettitt (Pettitt, 1979) per verificare la presenza di *change point* attraverso i dati pregressi, non sarebbero stati sufficienti per identificare eventuali variazioni rispetto al progresso.

I risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati isotopici del carbonio ed azoto nel particellato e attraverso l'analisi SIAR hanno permesso di stimare il potenziale contributo percentuale dei vari domini. I risultati ottenuti mostrano infatti per tutte e quattro le foci la predominanza della fonte associata agli scarichi dei depuratori civili mettendo in evidenza una possibile correlazione alle restrizioni governative proprie del periodo di *lockdown*.

Questo studio ha evidenziato che al fine di caratterizzare le aree di indagine, effettuare un monitoraggio isotopico delle foci e delle aree di mare prospicienti ad esse per un periodo di tempo più lungo (almeno triennale), rappresenterebbe uno strumento valido ed efficace per poter dare risposte gestionali significative.

Con l'eccezione della foce del Tevere, il monitoraggio chimico dei prodotti della disinfezione ha dato risultati sostanzialmente in linea con lo storico, evidenziando la presenza di sole sostanze già registrate nel quinquennio 2014-2019 (benzene, toluene, xilene) e a concentrazioni confrontabili (a

livello di tracce). Nel caso del Tevere, è stata osservata un'insolita presenza di benzene solo nel campione prelevato il 05/05/2020 nella stazione a nord. Trattandosi di un singolo dato, tale evidenza non permette di supportare in maniera robusta ipotesi di un diverso utilizzo, e conseguente emissione in ambiente, di benzene nell'area interessata dal bacino del Tevere durante il periodo di *lockdown* e *post-lockdown*.

6. BIBLIOGRAFIA

APAT IRSA CNR, 2003. Manuali e Linee Guida 29/2003. Parametri fisici, chimici e chimico-fisici. 2090 – Solidi.

APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ed. 23rd 2017. 6200 B: Volatile organic compounds.

Autorità di Bacino del Fiume Adige - <http://www.bacino-adige.it/sito/>

Autorità di Bacino del Fiume Po, 01/2000: il Po fiume d'Europa: riflessioni e proposte sulle strategie di pianificazione.

Autorità di Bacino del Fiume Tevere - <https://www.abtevere.it/>

Autorità di Bacino dei Fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione - http://www.adbve.it/Documenti/00/brenta_bacchiglione2.htm.

Autorità di Bacino Distrettuale del Po, <https://adbpo.gov.it/territorio-di-competenza/>

Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. Norme in materia ambientale.

Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque.

Fry, B., 2013. Alternative approaches for solving underdetermined isotope mixing problems. Mar. Ecol. Prog. Ser. 472, 1–13.

ISPRA. Manuali e linee guida 56/2010. Metodologie di studio del Plancton marino. Edito da Socal G, Buttino I, Cabrini M, Mangoni O, Penna A, Totti C.

ISPRA. Rapporto 217/2015 La contaminazione da nitrati nelle acque: applicazione di un modello isotopico nelle Regioni del Bacino del Po, della Pianura Veneta e del Friuli Venezia Giulia, M. Belli, N. Calace, I. Marinosci, M. Peleggi, G. Rago, F. Saccomandi, et al. ISBN 978-88-448-0712-2.

ISPRA. Quaderni 2/2018. Berto D., Calace N., Rampazzo F., Saccomandi F. Isotopi dalla teoria alla pratica. ISBN 978-88-448-0873-0.

Jackson, A.L., R. Inger, S. Bearhop, and A. Parnell. 2009. Erroneous behaviour of MixSIR, a recently published Bayesian isotope mixing model: A discussion of Moore & Semmens (2008). Ecol. Lett. 12: E1–E5.

Hedges J.I., Stern J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate containing solids. Limnology and Oceanography 29 (3), pp 657-663. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.3.0657>.

<http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>.

<https://www.lavalledelmetauro.it/contenuti/comuni-del-bacino/scheda/10745.html>.

<https://www.eionet.europa.eu>.

Moore, K.B., Ekwurzel, B., Esser, B.K., Bryant Hudson, G., Moran, J.E., 2006. Sources of ground water nitrate revealed using residence time and isotope methods. Appl. Geochem. 21, 1016–1029.

Moore, J.W., Semmens, B.X., 2008. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models. Ecol. Lett. 11, 470–480.

Parnell, A., Jackson, A., 2008. SIAR: Stable isotope analysis in R. Accessible da: <http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>.

Parnell, A.C., R. Inger, S. Bearhop A., Jackson, A.L., 2010. Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation. *PLoS ONE* 5(3):E9672.

Pettitt AN, A Non Parametric Approach to the Change Point Problem, *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)* Vol. 28, No. 2 (1979), pp. 126-135, Wiley.

Sharp J.H., Beaugard A.Y., Burdige D., Cauwet G., Curless S.E., Lauck R., Nagel K., Ogawa H., Parker A.E., Primm O., Pujo-Pay M., Savidge W.B., Seitzinger S., Spyres G., Styles R., 2004. A direct instrument comparison for measurement of total dissolved nitrogen in seawater. *Marine Chemistry*, Volume 84, Issues 3–4, pp 181-193, ISSN 0304-4203, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.07.003>.

