

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE  
Corso di laurea in Scienze Ambientali

# Una revisione delle caratteristiche biogeochimiche climatologiche del Mare Adriatico

Tesi di laurea in climatologia

Relatore  
Prof. Marco Zavatarelli

Presentata da  
Alberto Bendandi

Correlatore  
Dott. Simona Simoncelli

Sessione Anno Accademico 2017-2018



# Indice

Abstract.....	3
<b>Capitolo 1: Introduzione e scopo della tesi.....</b>	<b>4</b>
<b>Capitolo 2: Il Mare Adriatico.....</b>	<b>5</b>
2.1 Circolazione e caratteristiche idrologiche.....	6
<b>Capitolo 3: Materiali e metodi.....</b>	<b>13</b>
3.1 Il dataset ABCD.2 utilizzato da Zavatarelli et al. (1998).....	13
3.2 Il dataset EMODnet.....	18
3.3 La selezione dei dati Adriatici.....	22
3.4 Metodologia di analisi.....	25
3.4.1 I profili verticali.....	25
3.4.2 Calcolo dei rapporti stechiometrici.....	27
<b>Capitolo 4: Risultati e discussione.....</b>	<b>30</b>
4.1 Discussione dei profili verticali.....	30
4.2 Discussione dei rapporti stechiometrici.....	50
<b>Conclusione.....</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografia e sitografia.....</b>	<b>55</b>

# Abstract

In questo elaborato viene svolta un'analisi comparativa tra le proprietà biogeochimiche climatologiche del Mare Adriatico, facendo riferimento ai dati fino al 1990, contenuti nell'articolo "Climatological biogeochemical characteristics of the Adriatic Sea" di Zavatarelli et al., e quelli successivi, fino al 2015. Quest'ultimi sono stati ottenuti dalla piattaforma "EMODnet Chemistry", analizzati tramite il software "Ocean Data View", ed infine elaborati e rappresentati graficamente grazie al software "Matlab".

# Capitolo 1

## Introduzione e scopo della tesi

Le finalità di questo elaborato sono quelle di effettuare un confronto critico fra le climatologie “attuali” delle proprietà biogeochimiche del Mare Adriatico e quelle calcolate circa 20 anni fa. L’analisi compiuta nel 1998 (Zavatarelli et al., 1998) costituisce il punto di confronto per questo lavoro, in quanto l’analisi svolta per lo sviluppo della tesi si basa sulle stesse metodologie utilizzate da Zavatarelli et al. (1998), ma utilizzando dati relativi ad un periodo temporale (dal 1990 in poi) successivo a quello considerato da questi autori. L’analisi compiuta riguarda il calcolo dei profili verticali climatologici stagionali delle principali proprietà biogeochimiche, sulla scala dei principali sottobacini adriatici, ed anche il calcolo dei principali rapporti stechiometrici (i cosiddetti “rapporti di Redfield”) (Redfield et al., 1963) che caratterizzano le principali masse d’acqua del Mare Adriatico. I profili ed i rapporti ottenuti vengono poi confrontati con i risultati della analoga analisi compiuta da Zavatarelli et al. (1998).

Il lavoro di tesi è strutturato come segue:

viene inizialmente effettuata una descrizione delle caratteristiche idrologiche e biogeochimiche del Mare Adriatico, basata sulle analisi climatologiche “passate”.

Successivamente viene descritto il data set utilizzato e le metodologie di analisi utilizzate per la elaborazione delle climatologie, che vengono poi confrontate con i risultati della analoga analisi compiuta nel 1998.

Nella parte finale verranno infine evidenziate le conclusioni.

# Capitolo 2

## Il Mare Adriatico

Il mare Adriatico (fig.2.1) è un bacino allungato, con il suo asse maggiore che si estende in direzione nordovest-sudest, situato tra la penisola italiana e i Balcani. Nella parte più a nord è poco profondo e lievemente inclinato, con una profondità media attorno ai 35 m. La parte centrale ha una profondità media di 140 m, con le due “Fosse di Pomo” che raggiungono i 260 m di profondità. L’estremità meridionale è caratterizzata da una vasta fossa che supera la profondità di 1200 m. Il rimescolamento con il mar Mediterraneo avviene nel canale d’Otranto, con una soglia di profondità di 800 m.

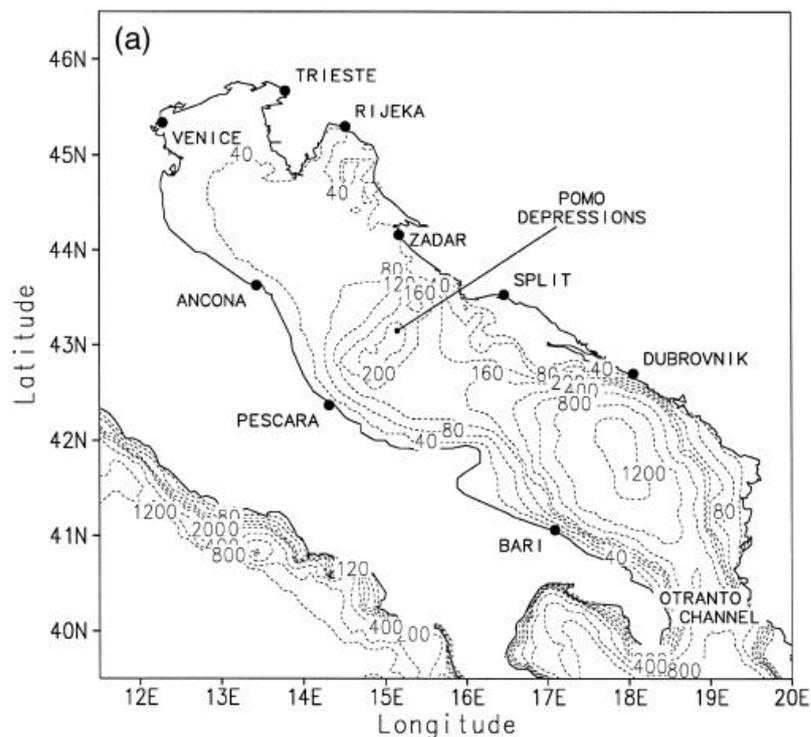


Figura 2.1: (a) mappa batimetrica del mare Adriatico.

Il bacino dell’Adriatico è soggetto ad importanti “forzanti”, che ne determinano la variabilità stagionale delle caratteristiche idrologiche, biogeochimiche e di circolazione (Artegiani et al., 1997a). Il “forzante” atmosferico di superficie (flusso di calore) determina una perdita media annuale di calore di circa  $20 \text{ W m}^{-2}$ . Il flusso di acqua dolce (dovuto a processi evaporativi, precipitazioni e scarico fluviale) è particolarmente

marcato nella parte settentrionale del bacino ed influenza la circolazione modificando la densità dell'acqua ed i cicli biogeochimici introducendo nell'ambiente marino una grande quantità di nutrienti di origine continentale. L'elevato "scarico" fluviale inoltre rende l'Adriatico un "bacino di diluizione", con un guadagno medio annuale di acqua dolce pari a circa 1 m, poiché l'evaporazione e le precipitazioni tendono a compensarsi (Raicich, 1996).

## 2.1 Circolazione e caratteristiche idrologiche

La figura 2.2 mostra i profili climatologici stagionali di temperatura e salinità, per i sottobacini adriatici elencati in precedenza così come ottenuti da Artegiani et al. 1987, mentre la figura 2.3 riporta i diagrammi T-S. Nel Nord Adriatico la colonna d'acqua mostra un marcato ciclo termico stagionale.

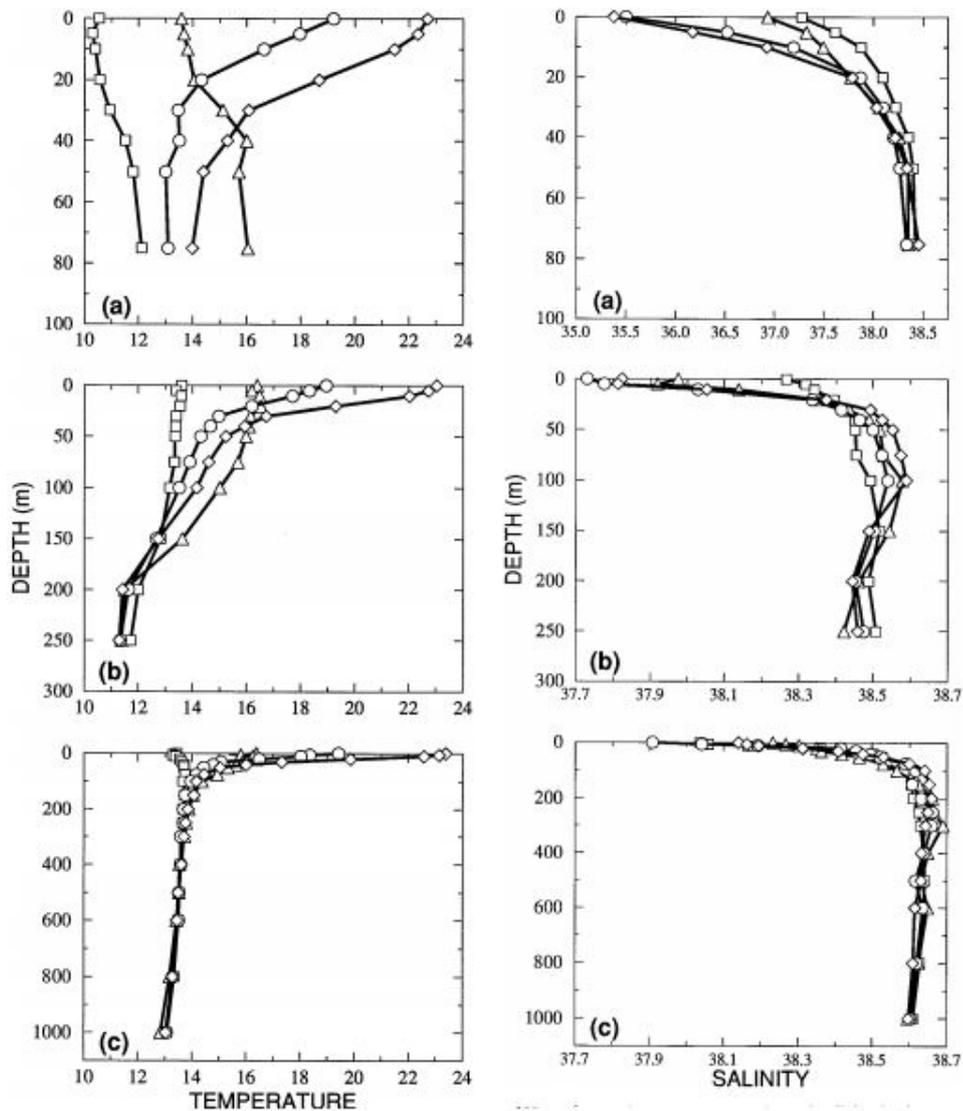


Figura 2.2: profilo climatologico stagionale di temperatura(°C) e salinità (psu) per il Nord Adriatico (a), medio (b) e del sud (c), per inverno (□), primavera (○), estate (◇) e autunno (Δ).

È presente un termoclino evidente in primavera e in estate sotto i 30 m di profondità, mentre si presenta un significativo raffreddamento, vicino alla superficie, in autunno, quando la temperatura inferiore raggiunge il suo massimo valore, probabilmente dovuto all'aumentare del rimescolamento verticale e all'intrusione di acque dell'Adriatico medio. Il raffreddamento dell'intera colonna d'acqua si verifica in inverno; in questa stagione la temperatura generalmente aumenta con la profondità ma la stabilità della colonna d'acqua viene mantenuta dalla ridotta salinità superficiale determinata dai forti apporti fluviali. L'effetto dovuto alla presenza di acqua dolce è chiaramente visibile in primavera e in estate, visibile in un aumento del deflusso e in un aumento della

stratificazione della colonna d'acqua. Osservando questi profili medi di temperatura e salinità non si nota la presenza di “*Modified Levantine Intermediate Water*” (MLIW), nel bacino del nord. Si può riconoscere uno strato stagionale di “*Northern Adriatic Surface Water*” (NAdSW), caratterizzato da bassi livelli di salinità e temperature relativamente alte durante l'estate, e uno strato di “*Northern Adriatic Deep Water*” (NAdDW), raffreddato e rinnovato durante l'inverno.

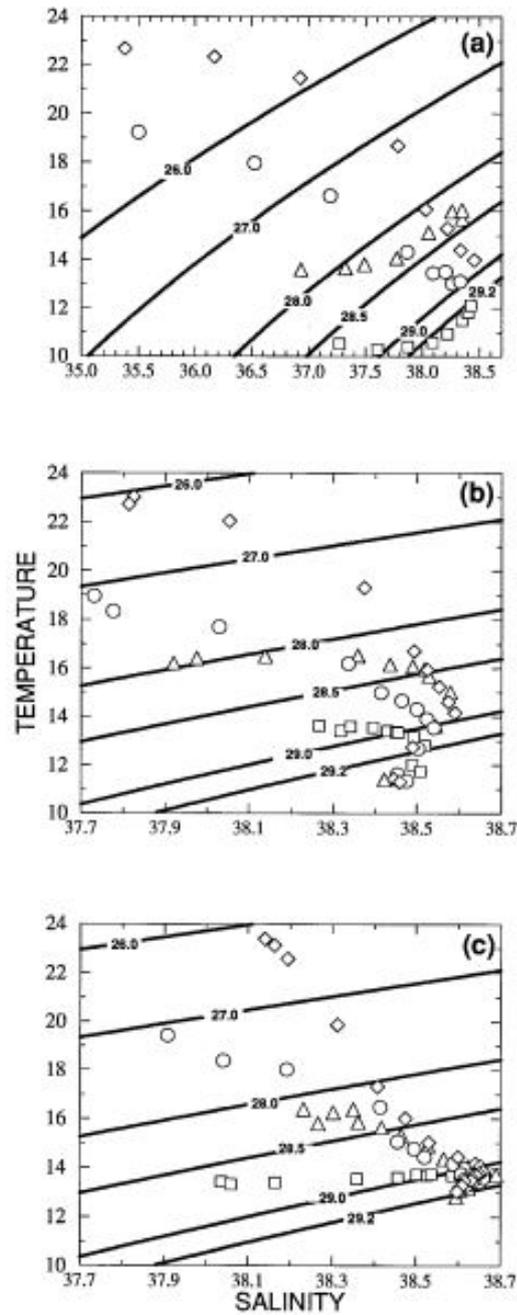


Figura 2.3: diagramma climatologico T-S; valgono le stesse suddivisioni della figura 6.

Dalla figura 2.3a si può definire che “NAdDW” ha una T media di  $11.35 \pm 1.40^\circ\text{C}$ , una salinità media di  $38.30 \pm 0.28$  psu, e una densità media  $\sigma_t > 29.2 \text{ kg m}^{-3}$ . Nel medio Adriatico il termoclino primaverile-estivo si forma a 50 m di profondità. Nello strato che va dai 50 ai 150 m sono presenti cambiamenti stagionali della temperatura. Il “MLIW” in questa regione è definito da acque con una salinità  $S > 38.5$  psu sotto ai 50 m. Le acque superficiali, in primavera e in estate, si rimescolano con l’acqua dolce, come nel Nord Adriatico, per il deflusso dei fiumi. Quindi, il deflusso eccede l’evaporazione durante l’estate nel medio Adriatico. Le “Depressioni di Pomo” sono le uniche aree caratterizzate da una profondità di oltre 150 m. In esse sono presenti masse di acqua profonde, caratterizzate da alcuni cambiamenti stagionali. La “*Middle Adriatic Deep Water*” (MAdDW) ha una temperatura relativamente bassa ( $T = 11.62 \pm 0.75^\circ\text{C}$ ) e una salinità media sostanzialmente maggiore ( $S = 38.47 \pm 0.15$  psu) rispetto alla “NAdDW” ma la densità è nuovamente  $\sigma_t > 29.2 \text{ kg m}^{-3}$ , come si può evincere dalla figura 2.3b. Se questa tipologia d’acqua si origina dalla “NAdDW” invernale, la quale fluisce verso sud, allora viene sostanzialmente rimescolata e trasportata, trasformando la “NAdDW” in “MAdDW”. Dalla primavera all’estate la “MAdDW” è la massa d’acqua profonda più fredda del Mare Adriatico.

Nel Sud Adriatico il termoclino stagionale si estende verso il basso approssimativamente fino a 75 m di profondità. Il ciclo stagionale delle acque superficiali è guidato dalle acque dolci costiere, come si può osservare dalla diminuzione della salinità in ogni stagione e dall’aumento del valore minimo durante la primavera e l’estate. Dai 150 m di profondità fino al fondale si osservano le caratteristiche del mare Mediterraneo, e quindi di un mare aperto, dato che l’acqua è quasi del tutto omogenea, con un segnale stagionale relativamente debole dai 300 m di profondità, regolato da un’avvezione e un rimescolamento della “MLIW”. In questa regione la “MLIW” viene definita da una  $S > 38.6$  psu e una  $T > 13.5^\circ\text{C}$ , in uno strato tra i 150 e i 400 m di profondità. La “*Southern Adriatic Deep Water*” (SAdDW) ha nuovamente caratteristiche medie differenti dalla “NAdDW” e dalla “MAdDW”. Essa è caratterizzata da una  $T = 13.16 \pm 0.30^\circ\text{C}$  e una  $S = 38.61 \pm 0.09$  psu, corrispondenti ad una  $\sigma_t > 29.1 \text{ kg m}^{-3}$  (figura 2.3c). In tale modo, questo tipo di acqua è considerevolmente più caldo e salato se paragonato a “NAdDW” e “MAdDW”; probabilmente include una miscela di “MLIW” e acque superficiali locali (Ovchinnikov et al. 1985, Roehner e Schlitzer 1991).

Nella figura 2.5 sono rappresentate le strutture e le variazioni stagionali della circolazione generale dell'Adriatico. Alla superficie la circolazione generale invernale è formata solamente da segmenti delle correnti "NAd" e "SAd" e il campo di flusso varia molto da quello delle altre stagioni. La circolazione generale è caratterizzata da effetti di compensazione di temperatura e salinità, che non danno alcun segnale di densità risultante. Si potrebbe ipotizzare che il trasporto e la circolazione barotropica, indotti dal vento, siano probabilmente una delle componenti principali della circolazione generale durante l'inverno. Ciò può essere stimato osservando le proprietà stagionali delle masse d'acqua, dove, durante l'inverno, per tutto il bacino i profili verticali di temperatura e salinità diventano praticamente uniformi man mano che si scende in profondità.

Il campo di flusso superficiale primaverile-estivo è caratterizzato dalla presenza di segmenti di corrente occidentale (le correnti W-MAd, W-SAd) e dei due *gyre* ciclonici principali della circolazione dell'Adriatico. Si dimostra che la stratificazione verticale stagionale nel bacino inneschi la formazione di *gyre* alla superficie e intensificazioni di corrente lungo le coste, principalmente di *eddies* e *jets*, probabilmente come risultato dell'instabilità baroclinica/barotropica non lineare nel bacino. Durante l'estate si verificano i fenomeni di dimensioni minori e la corrente "E-SAd" si indebolisce. Le condizioni autunnali sono caratterizzate da una massima coerenza spaziale nella struttura della circolazione generale. Difatti sono presenti tre *gyre* ciclonici, una corrente continua lungo la costa occidentale, lungo i diversi sottobacini, e un'intensa corrente "SAd". Questa stagione è caratterizzata da un livello massimo di immissione di "MLIW" e, diffondendosi da Otranto, da un ben definito strato superficiale rimescolato, e dal massimo riscaldamento degli strati sotto superficiali del Nord Adriatico. L'aggregazione delle circolazioni generali in strutture a larga scala potrebbe essere dovuta sia alla stabilizzazione della colonna d'acqua, che alla struttura del forzante esterno della circolazione. È plausibile che l'afflusso di "MLIW" da Otranto sia una parte sostanziale di tale forzante esterno. Il vento presente durante l'autunno è composto anche da un vento proveniente da sud-est, chiamato "Scirocco", che a sua volta potrebbe rafforzare l'afflusso di acqua da Otranto.

Alla profondità del termocline stagionale (75 m) si può definire la presenza in alcune stagioni della corrente "E-SAd" e del *gyre* "SAd". Il *gyre* "MAd" non è evidente a questa profondità durante l'inverno, come nel caso del campo di flusso superficiale. Il campo di flusso primaverile-estivo è nuovamente caratterizzato da una scala spaziale minore

rispetto alle altre due stagioni. È interessante notare che un'area caratterizzata da una debole circolazione anticiclonica sia presente durante la primavera e l'estate a sud della sezione Vieste.

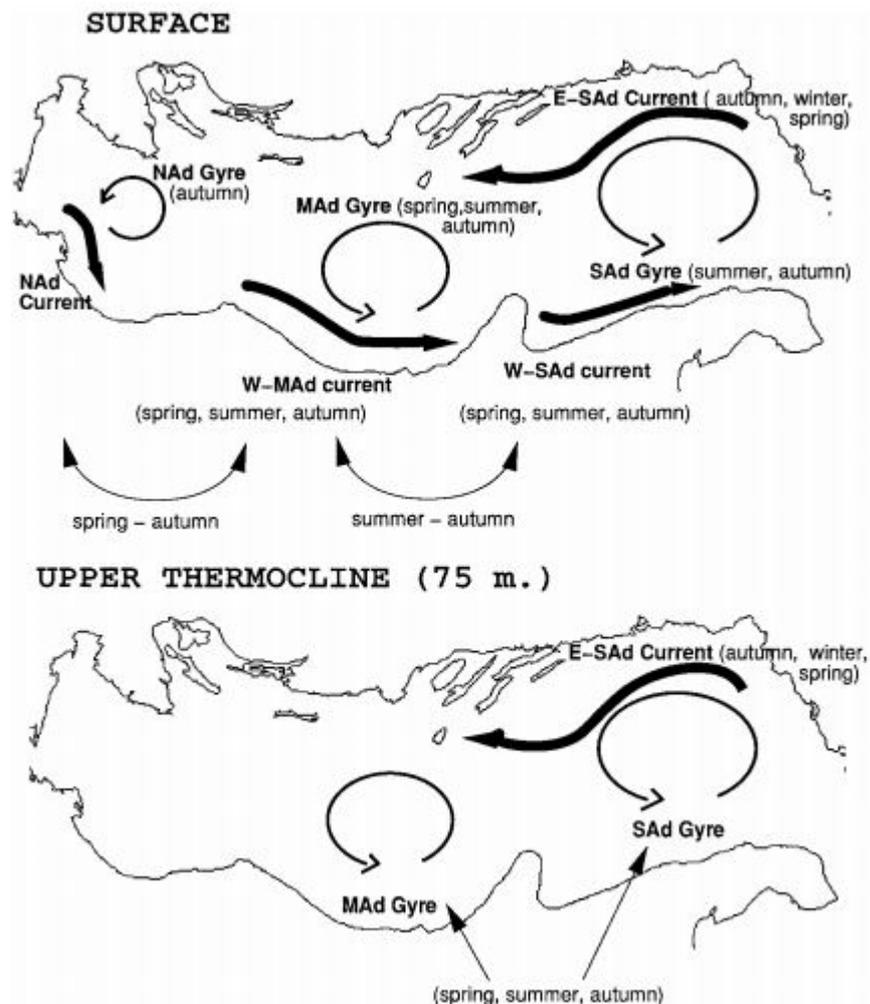


Figura 2.5: rappresentazione schematica della circolazione baroclinica del Mare Adriatico.

Il mare Adriatico è stato diviso in quattro regioni, come mostrato nella figura 3.3. Per ciascuna le proprietà medie sono state determinate separatamente su base stagionale, dato che le differenze temporali nella collezione dei dati non permettono un'analisi su base mensile. La suddivisione spaziale è stata effettuata secondo Artegiani et al. (1997a), distinguendo tra nord, medio e sud Adriatico. Il nord Adriatico è stato ulteriormente suddiviso in una regione meno profonda ed in una più profonda, separate dall'isobata dei 40 m. Mentre per l'analisi delle proprietà idrologiche le stagioni potevano essere definite

abbastanza naturalmente dai valori mensili di *heat storage* (Artegiani et al., 1997a), tale procedura non può essere utilizzata per le proprietà biogeochimiche. Per tale motivo i dati sono stati raggruppati nelle quattro stagioni (inverno: da gennaio a marzo, primavera: da aprile a giugno, estate: da luglio a settembre, autunno: da ottobre a dicembre), e sono state calcolate le medie climatologiche stagionali. Questa definizione è coerente con il ciclo stagionale medio del deflusso del fiume, il quale agisce come una fonte di nutrienti, mostrando il picco durante la primavera e l'autunno nel nord Adriatico, e tra l'autunno-inverno nel bacino del sud (Raicich, 1994).

# Capitolo 3

## Materiali e metodi

### 3.1 il data set ABCD.2 utilizzato da Zavatarelli et al. (1998)

Il dataset biogeochimico dell'Adriatico (ABCD.2) utilizzato da Zavatarelli et al. (1998) è composto da 5086 cast individuali contenenti le misurazioni relative alla concentrazione delle proprietà biogeochimiche con misurazioni simultanee della temperatura e della salinità. Il limite meridionale dell'area di interesse è di 39°40'N di latitudine. La distribuzione dei cast nel tempo è illustrata per alcune proprietà selezionate nella figura 3.1. I dati ricoprono due periodi principali, ossia 1911-1914 e 1948-1991. Nel primo periodo l'unica proprietà chimica disponibile è l'ossigeno disciolto. Nel secondo periodo sono disponibili i dati biogeochimici relativi ad ossigeno disciolto, nitrato, nitrito, ammoniaca, fosfato, fosforo totale, silicato, pH, alcalinità, clorofilla-a e feopigmenti. Qui ci si concentra sull'analisi delle concentrazioni dell'ossigeno disciolto, dei nutrienti (nitrato, nitrito, fosfato e silicato) e della clorofilla-a, così come delle proprietà derivate come ad esempio l'utilizzo apparente di ossigeno (AOU) e i "rapporti di Redfield".

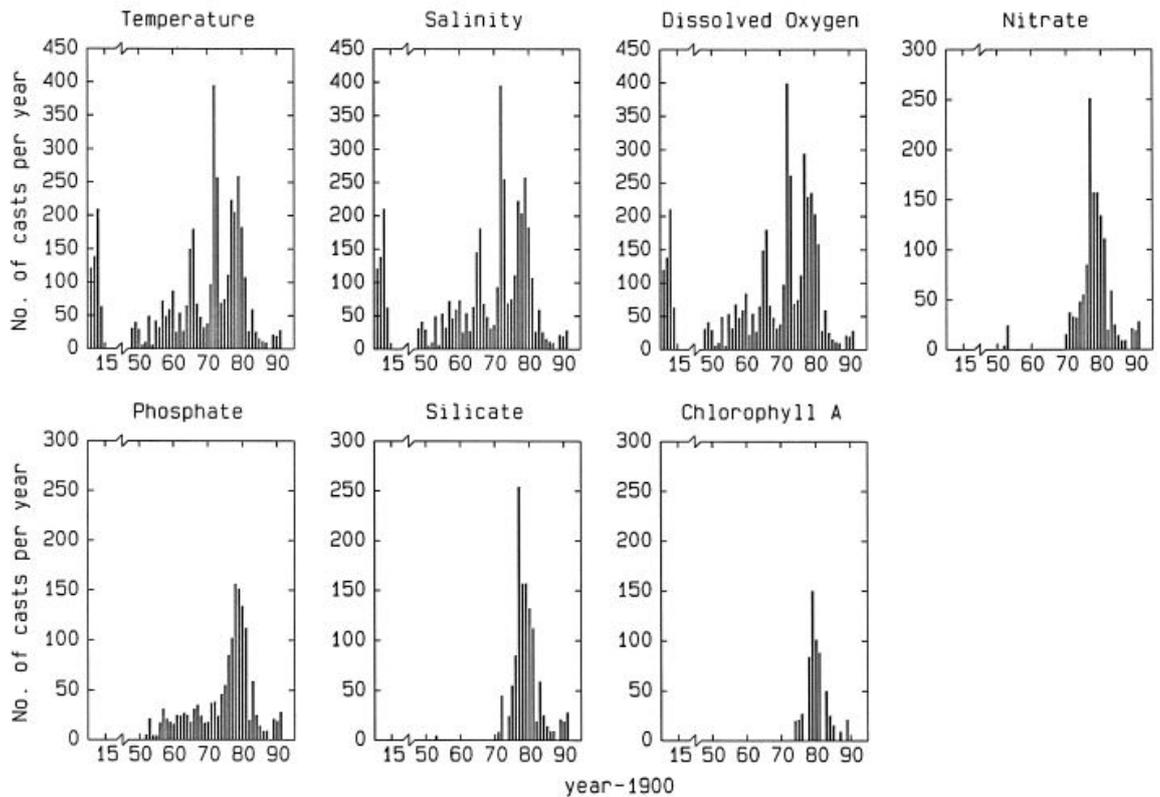


Figura 3.1: numero annuale di cast per le proprietà selezionate del data set.

Nella figura 3.2 viene mostrata la copertura spaziale per la salinità (rappresentativo anche per la temperatura e l'ossigeno disciolto), per il nitrato (rappresentativo anche per il nitrito, l'ammoniaca, il fosfato, ed il silicato), e per la clorofilla-a. Globalmente la densità delle stazioni decresce da nord verso sud. La distribuzione dei cast con le misurazioni di clorofilla-a mostrano che la grande maggioranza dei dati è situata nel nord Adriatico.

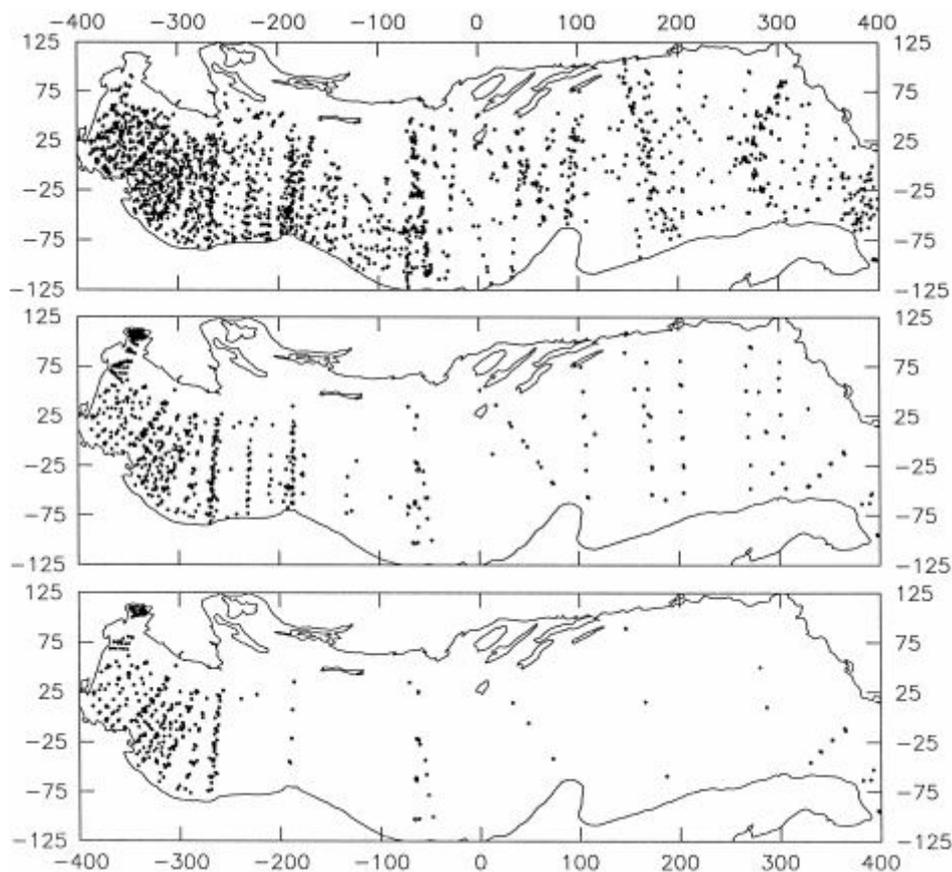


Figura 3.2: distribuzione spaziale dei cast usati nell'analisi delle proprietà selezionate: salinità (primo pannello), nitrato (pannello centrale) e clorofilla-a (ultimo pannello). Le coordinate sono espresse in km.

Il dataset è stato controllato in modo tale da eliminare duplicati dei cast e correggere posizioni geografiche erranee. I dati osservati sono stati interpolati linearmente ai seguenti livelli standard: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 e 1200 m. Tutte le analisi e le rappresentazioni (profili, sezioni verticali, mappe) dei dati sono state prodotte tramite i dati interpolati. Questo elaborato riguarda una climatologia su scala di bacino, così che le aree molto vicine alle coste sono state escluse dall'analisi. Quindi sono state trascurate le aree meno profonde di 15 m, la regione della costa ad est (fig.3.3), racchiusa tra le isole della Dalmazia e la terraferma, che esibisce peculiari dinamiche costiere.

Come già citato, il mare Adriatico è stato diviso in quattro regioni, come mostrato nella figura 3.3. Per ciascuna le proprietà medie sono state determinate separatamente su base stagionale, dato che le differenze temporali nella collezione dei dati non permettono un'analisi su base mensile. La suddivisione spaziale è stata effettuata secondo Artegiani et al. (1997a), distinguendo tra nord, medio e sud Adriatico. Il nord Adriatico è stato

ulteriormente suddiviso in una regione meno profonda ed in una più profonda, separate dall'isobata dei 40 m. Mentre per l'analisi delle proprietà idrologiche le stagioni potevano essere definite abbastanza naturalmente dai valori mensili di *heat storage* (Artegiani et al., 1997a), tale procedura non può essere utilizzata per le proprietà biogeochimiche. Per tale motivo i dati sono stati raggruppati nelle quattro stagioni (inverno: da gennaio a marzo, primavera: da aprile a giugno, estate: da luglio a settembre, autunno: da ottobre a dicembre), e sono state calcolate le medie climatologiche stagionali. Questa definizione è coerente con il ciclo stagionale medio del deflusso del fiume, il quale agisce come una fonte di nutrienti, mostrando il picco durante la primavera e l'autunno nel nord Adriatico, e tra l'autunno-inverno nel bacino del sud (Raicich, 1994).

Per eliminare l'effetto dei valori estremi sulla climatologia, è stata svolta un'analisi statistica preliminare. Sono state calcolate medie e deviazioni standard per ogni parametro, ai rispettivi livelli standard, e sono stati scartati tutti i dati che si "allontanano" dalla media di oltre tre volte la deviazione standard, in valore assoluto; questa procedura è stata iterata per tre volte. Come risultato, il totale dei dati scartati è del 2% per la temperatura, del 3% per la salinità, del 4% per l'ossigeno, per i fosfati e i silicati, e del 6% per i nitrati e la clorofilla-a.

I dati relativi alla temperatura sono stati raccolti dalle medie di termometri specifici e sonde "CTD". Ogni termometro è caratterizzato da un'accuratezza nominale di 0.2°C, mentre per le misurazioni tramite le sonde l'accuratezza è di 0.002-0.005°C. Per la salinità è stato utilizzato il metodo di titolazione "Mohr-Knudsen" per le misurazioni effettuate approssimativamente fino al 1960, mentre dal 1970 in poi sono stati usati salinometri ad induttanza; per i dati raccolti tra il 1960 e il 1970 sono stati impiegati entrambi i metodi. Dalla fine degli anni '70 la salinità viene misurata tramite la media delle sonde "CTD". L'accuratezza relativa al metodo di titolazione è di 0.02 psu, mentre di 0.005 psu col metodo ad induttanza; per i dati legati alle "CTD" l'accuratezza è di 0.002-0.005 psu.

Per quanto riguarda i dati relativi alle proprietà biogeochimiche sono stati ottenuti analizzando campioni d'acqua raccolti nelle bottiglie "Nansen" e "Niskin" (o simili). Il metodo abituale per la determinazione dell'ossigeno disciolto è delineato da Winkler (1888). Dopo il 1960 la metodologia ha seguito le raccomandazioni proposte da Strickland e Parsons (1960), e da Grasshoff et al. (1983). Per i nutrienti, dato che la maggior parte dei dati è stata raccolta dopo il 1970, si è seguita la metodologia di

Strickland e Parsons (1960,1972) e di Grasshoff et al. (1983). Le seguenti accuratezze possono essere associate ad ogni singola misurazione riportata del dataset ABCD.2. Per l'ossigeno l'accuratezza può considerarsi di  $0.02 \text{ ml l}^{-1}$  e la sensibilità di  $0.05 \text{ ml l}^{-1}$ ; per i nitrati  $0.1\text{-}0.2 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$  e  $0.1 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ ; per i nitriti  $0.02 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$  sia per l'accuratezza che la sensibilità; per l'ammoniaca l'accuratezza relativa è attorno al 5%; per i fosfati l'accuratezza è di  $0.02\text{-}0.03 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ ; per i silicati sia accuratezza che sensibilità attorno a  $0.1 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ ; per la clorofilla-a sono attorno a  $0.1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ .

Le analisi climatologiche condotte sul dataset ABCD.2 si sono basate sulla suddivisione del bacino Adriatico in 4 sottobacini denominati *Shallow Northern Adriatic* (S.N.A.), *Deep Northern Adriatic* (D.N.A.), *Middle Adriatic* (M.A.) e *Southern Adriatic* (S.A.). (Fig. 3.3). La suddivisione tra S.N.A. e D.N.A. avviene lungo l'isobata dei 40 m, quindi lo *Shallow northern Adriatic* è caratterizzato da una profondità massima 40 m, il *Deep* va oltre.

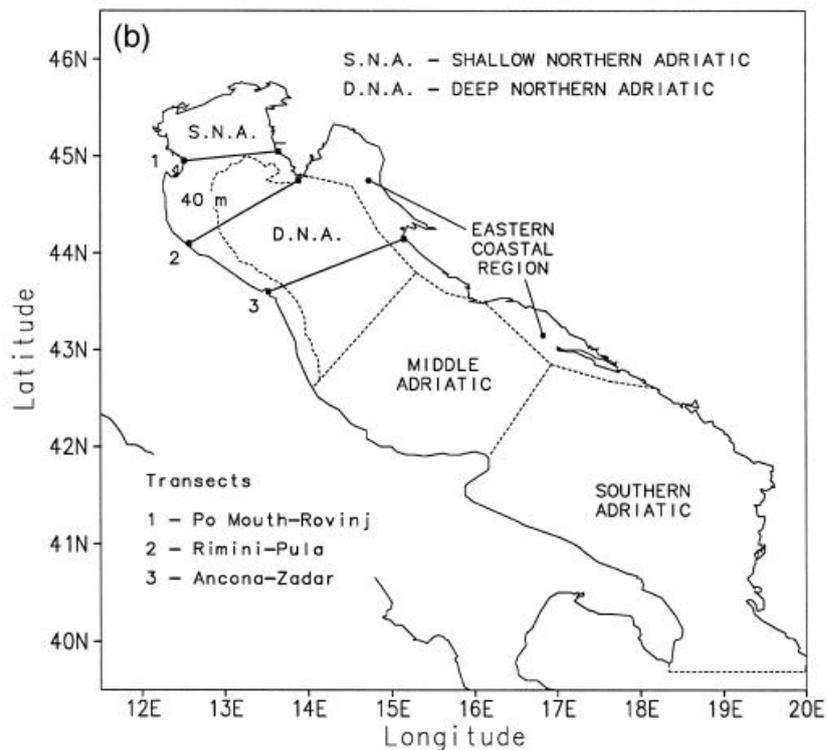


Figura 3.3: mappa schematica del mare Adriatico, con le sotto regioni considerate.

Tale suddivisione è stata adottata anche per il presente lavoro.

Per ogni zona sono stati “estratti” i dati relativi a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), salinità (psu), concentrazione in situ ( $\text{ml l}^{-1}$ ) e concentrazione di saturazione dell’ossigeno ( $\text{ml l}^{-1}$ ), nitrato ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ), fosfato ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ), silicato ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ) e clorofilla-a ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ), e salvati in formato “NetCDF”. In seguito, mappe e grafici sono stati ottenuti tramite elaborazioni eseguite grazie al *software* MATLAB. Vengono considerati solo i dati aventi il massimo livello di affidabilità così come ottenuto dalla procedura di controllo di qualità.

### 3.2 il data set EMODnet

I dati delle proprietà fisiche e biogeochimiche del Mare Adriatico utilizzati per l’elaborazione di questa tesi provengono dalla rete europea di monitoraggio e dati marini “EMODnet” (European Marine Observation and Data Network, <http://www.emodnet-chemistry.eu/welcome>)

EMODnet ha come obiettivo la centralizzazione e l’organizzazione dei dati marini in un’unica infrastruttura, dove possano essere maggiormente e rapidamente rintracciabili e utilizzabili. Grazie a questa importante infrastruttura è possibile rendere rapidamente disponibili alla comunità scientifica e alla società dati affidabili, permettendone un facile utilizzo.

Un ulteriore scopo di questa infrastruttura è quello di incentivare la “crescita blu”: lo sviluppo del settore economico marittimo come risorsa per attività di tipo industriale e per lo sviluppo di servizi (acquacoltura, pesca, biotecnologie marine, turismo marittimo, trasporto marittimo, porti e settore cantieristico, energie rinnovabili marine) con un approccio sostenibile.

A partire dal 2013 EMODnet ha istituito dei *checkpoints* per i mari europei, col fine di valutare l’adeguatezza, la validità, la affidabilità e l’accessibilità dei dati provenienti dai sistemi di monitoraggio e dalle campagne di ricerca scientifica a scala di bacino affinché vengano utilizzati per la fornitura di servizi socialmente ed economicamente rilevanti, ad esempio la capacità di prevedere lo stato del mare (correnti, temperatura, salinità) in tempo reale, che in caso di sversamenti di olii combustibili in mare, costituirebbero l’indispensabile base delle previsioni riguardanti la loro dispersione e di conseguenza il loro possibile impatto ambientale. Le analisi dei *checkpoints* EMODnet permettono quindi di comprendere dove la copertura di dati (spaziale e/o temporale) è insufficiente,

definendo quindi le priorità e le strategie di sviluppo per sfruttare al massimo i dati esistenti e contemporaneamente formulando raccomandazioni per sviluppare in maniera efficace le capacità del sistema osservativo europeo.

La raccolta dei dati è uno dei passaggi fondamentali di “EMODnet” ed è effettuato dal *network* dei “NODCs” (*National Oceanographic Data Centers*) europei, che coordinano a livello nazionale (stati membri) la disponibilità nazionale dei dati provenienti da campagne di ricerca (operate da università e enti pubblici di ricerca) e dalle reti di monitoraggio ambientale (operate dalle agenzie ambientali). I “NODC’s”, di concerto con chi effettivamente raccoglie i dati, li deposita in dataset pubblici arricchendoli con informazioni qualitative (metadati) al fine di assicurare un tipo di informazione con la massima affidabilità. Come esempio la fig. 3.4 riporta la distribuzione spaziale di tutti i punti di campionamento relativi alla misura della concentrazione di fosfato disciolto effettuate nei mari europei fra il 1900 ed il 2016.

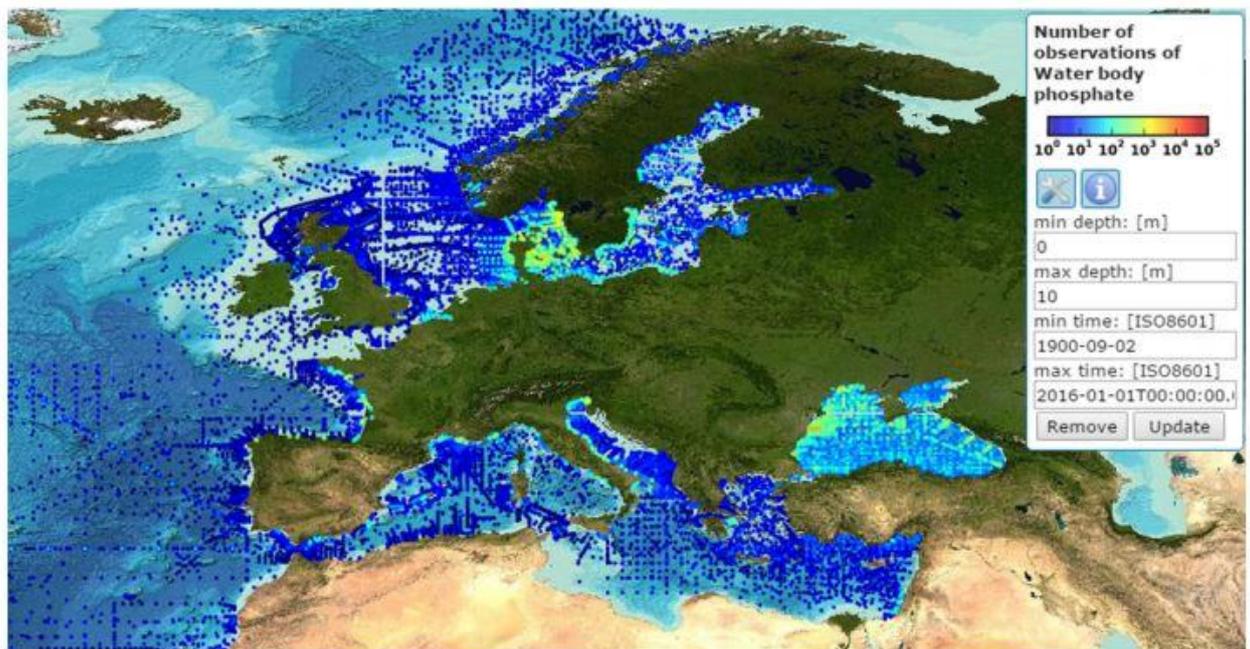


Figura 3.4: densità e distribuzione delle misure di concentrazione di fosfati disciolti effettuate fra il settembre 1900 ed il gennaio 2016 nei mari europei e archiviate nei data set EMODnet.

Mentre la fig. 3.5 mostra la distribuzione temporale di tali misure.

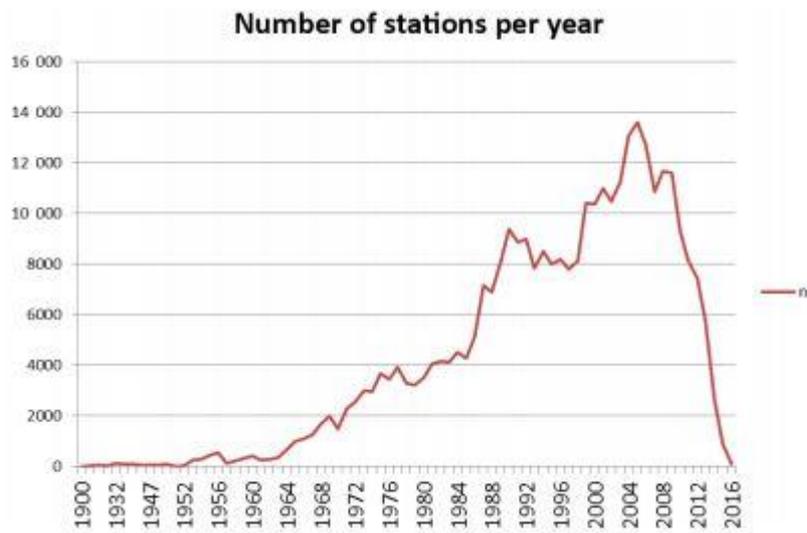


Figura 3.5: distribuzione temporale dei dati relativi ai fosfati, per il periodo compreso dal 1900 al 2016.

Le richieste di dati da parte di utenti registrati sono gestite localmente dai “NODCs”. I dati a libero accesso sono immediatamente disponibili, mentre quelli soggetti a restrizioni necessitano una specifica richiesta al proprietario dei dati.

Il dataset “EMODnet *Chemistry*” raccoglie, controlla la qualità, e rende disponibili i dati relativi alle proprietà chimiche, geochimiche e biogeochimiche dei mari Europei e cura lo sviluppo e la pubblicazione di prodotti originati dall’analisi di tali dati, quali ad esempio gli indicatori dello stato e della salute degli oceani, che sono fondamentali per l’implementazione della *Marine Strategy Framework Directive* (MSFD) della Unione Europea che ha come obiettivo il raggiungimento di un “buon stato ambientale” di tutti i mari europei.

Assicurare la buona qualità dei dati è un problema cruciale, stante la provenienza dei dati da diversi enti, raccolti in diversi periodi, ed aree geografiche con metodiche differenti. “EMODnet *chemistry*” ha definito dei protocolli standardizzati di controllo di qualità (“QC”: *quality check*) accettati ed utilizzati dalla comunità scientifica nel suo complesso. Inizialmente i dati vengono integrati con un set standard di metadati (data e punto geografico di raccolta, identificazione del fornitore del dato, metodologie di raccolta ecc.), che fornisca l’informazione necessaria per un uso prolungato nel tempo. In seguito, il dato quantitativo (la misura effettiva) viene sottoposto ad una procedura di controllo

(validazione), composta da diversi sottolivelli. I primi livelli di controllo di qualità assicurano che la posizione geografica e la data di raccolta dei dati siano realistici. Successivamente viene controllato che il dato quantitativo sia realistico: il valore deve essere compreso nel “range” di variazione nota della proprietà osservata. Come risultato di questo primo livello di controllo, i dati vengono archiviati con un valore di *quality flag*, il quale fornisce informazioni sulla loro affidabilità.

Successivamente i dati vengono aggregati, sulla base di un protocollo comune, in dataset regionali coerenti dal punto di vista delle unità di misura. Arrivati a questo punto, l’aggregazione dei dati e i “QC” regionali vengono eseguiti su scala regionale. L’aggregazione viene eseguita con lo scopo di unificare i vari termini analitici in un unico termine aggregato tramite la conversione ad un’unica unità di misura.

Con questa procedura viene ad essere generato un dataset omogeneo (ad esempio un unico dataset per la concentrazione del fosfato nella colonna d’acqua partendo da differenti dataset di concentrazione del fosfato espressi con differenti unità). I risultati dei controlli di qualità regionali vengono inviati a raccoglitori di dati (NODCs) al fine di correggere errori o anomalie nella loro copia originale custodita localmente e di migliorare le procedure di raccolta di dati futuri. Questo *feedback* ciclico (schematizzato nella fig. 3.6) garantisce un aggiornamento iterativo continuo delle procedure di raccolta, analisi ed archiviazione dei dati.

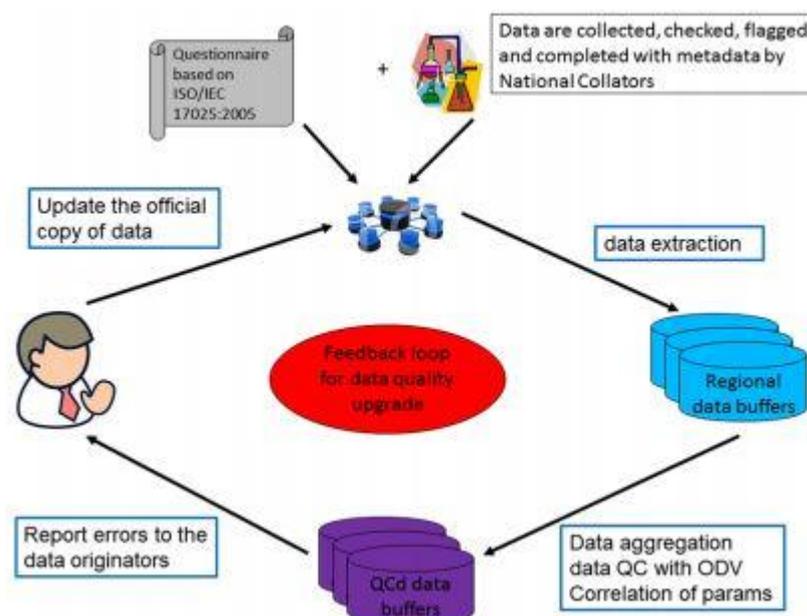


Figura 3.6: ciclo di validazione dei dati.

### 3.3 La selezione dei dati Adriatici

Dal dataset “EMODnet *Chemistry*” sono stati estratti tutti i dati relativi alle proprietà biogeochimiche del Mare Adriatico. I dati sono stati “estratti” sotto forma di “netCDFfiles”. Sono stati estratti soltanto i dati raccolti a partire dal 1990, in modo da utilizzare solo dati successivi al periodo considerato dalla analisi di Zavatarelli et al. (1998). Durante l'estrazione sono stati applicati dei filtri in modo tale da utilizzare solamente i dati considerati maggiormente affidabili; sono stati cioè estratti solo i dati caratterizzati dalle “*quality flag*” 1 (*good*) e 2 (*probably good*), ovvero dati che hanno superato il controllo di qualità EMODnet con una valutazione di buona affidabilità. In questo modo è già stata fatta un'analisi qualitativa preliminare, al fine di escludere tutti quei dati che potrebbero falsare l'analisi climatologica.. Una volta applicati questi filtri sono state estratte le variabili dei profili di temperatura, salinità, concentrazione dell'ossigeno disciolto, saturazione dell'ossigeno, nitrato, fosfato, silicato, clorofilla-a; i valori di queste variabili sono legati alla relativa profondità. Inoltre, è stata ottenuta indirettamente la variabile AOU (utilizzo apparente di ossigeno) secondo il seguente metodo:  $AOU = \text{saturazione dell'ossigeno} - \text{concentrazione dell'ossigeno disciolto}$  (entrambe espresse in  $\text{ml l}^{-1}$ ). Valori negativi indicano un aumento della produzione primaria, valori positivi viceversa.

Per assicurare la coerenza dell'analisi effettuata sono stati utilizzati solo profili verticali che contenessero tutte le proprietà sopra elencate.

Complessivamente sono stati estratti 29722 profili verticali, la cui distribuzione spaziale è riportata in figura 3.7.

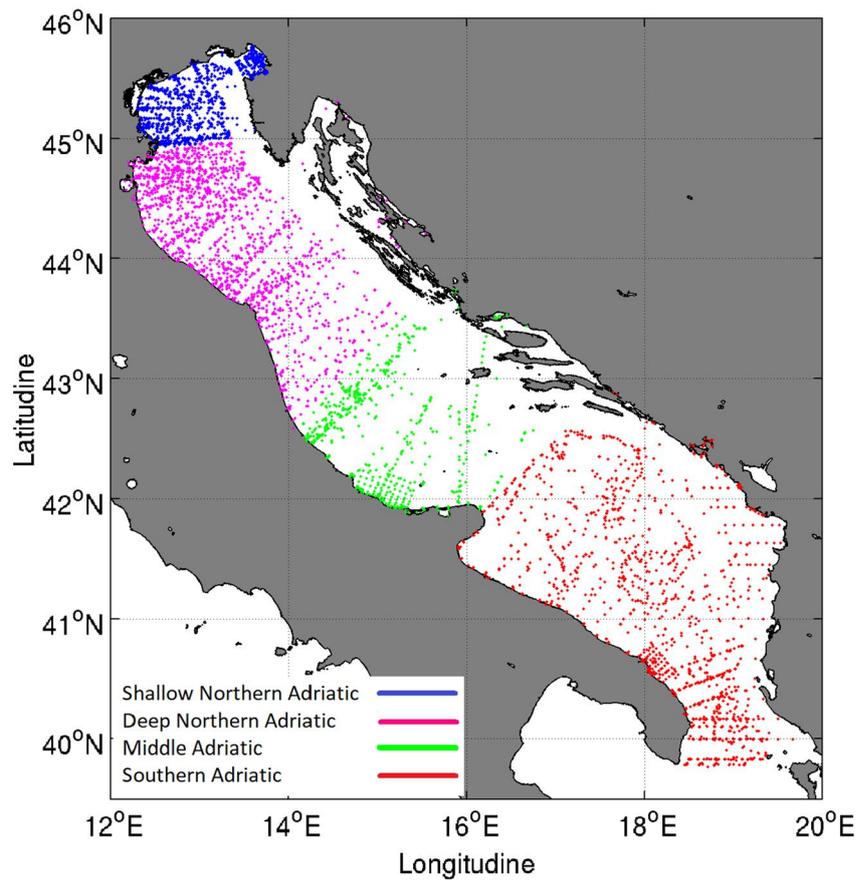


Figura 3.7: distribuzione geografica delle stazioni.

Nelle figure 3.8 e 3.9 viene riportata la distribuzione statistica dei dati utilizzati sia in funzione del tempo (fig. 3.8) che in funzione della profondità di campionamento (fig. 3.9).

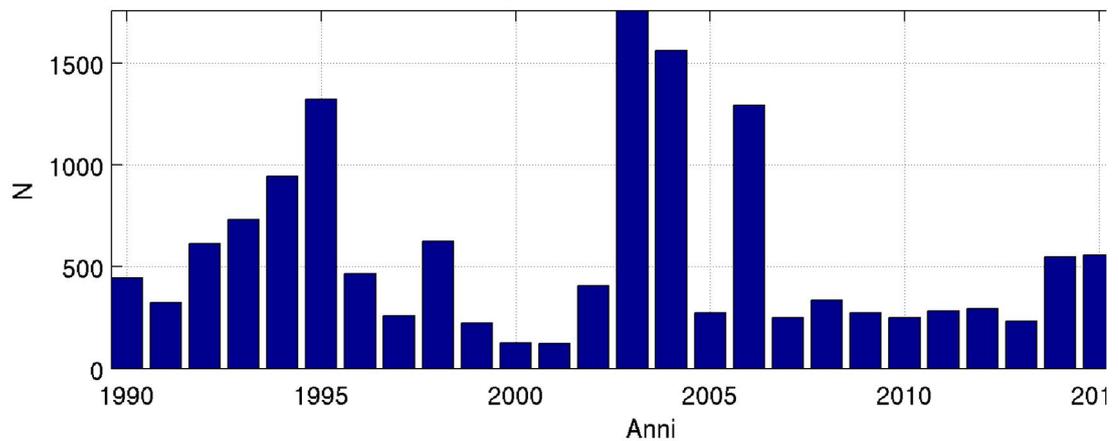


Figura 3.8: distribuzione annuale dei dati.

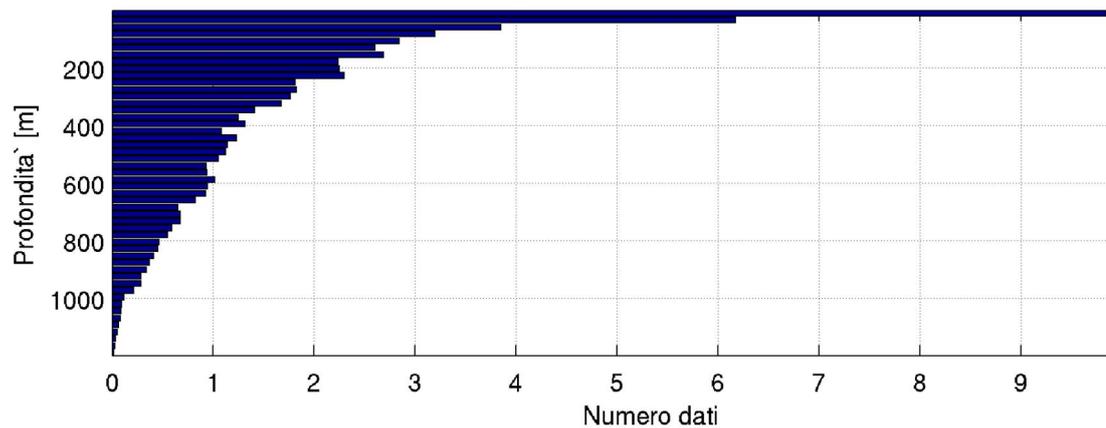


Figura 3.9: distribuzione verticale lungo la profondità dei dati.

Il data set è stato poi suddiviso relativamente ai 4 sottobacini adriatici definiti da Zavatarelli et al. (1998) e descritti nella sezione 3.1.

Le figure 3.10 e 3.11 riportano la distribuzione temporale e spaziale dei dati relativi ad ogni sottobacino.. Area01= S.N.A., area02= D.N.A., area03= *Middle Adriatic*, area04= *Southern Adriatic*.

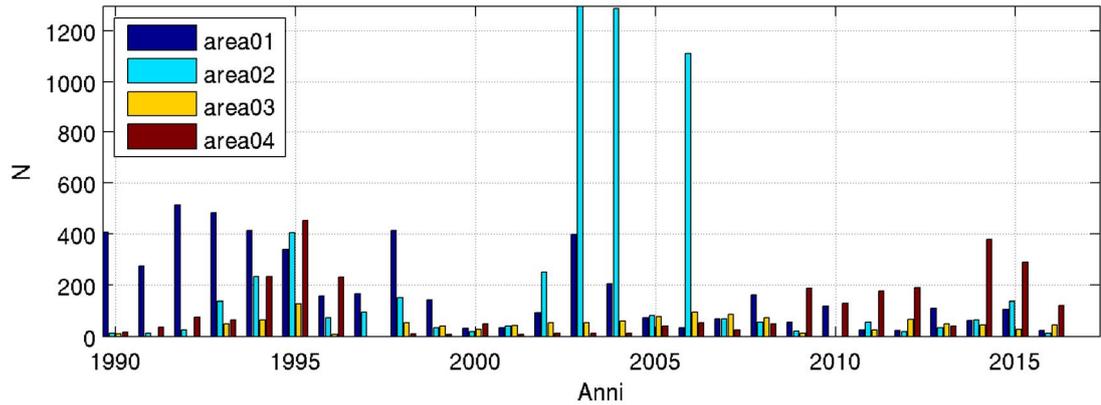


Figura 3.10: distribuzione annuale dei dati, suddivisa per i quattro bacini. Area01= S.N.A., area02= D.N.A., area03= Middle Adriatic, area04= Southern Adriatic.

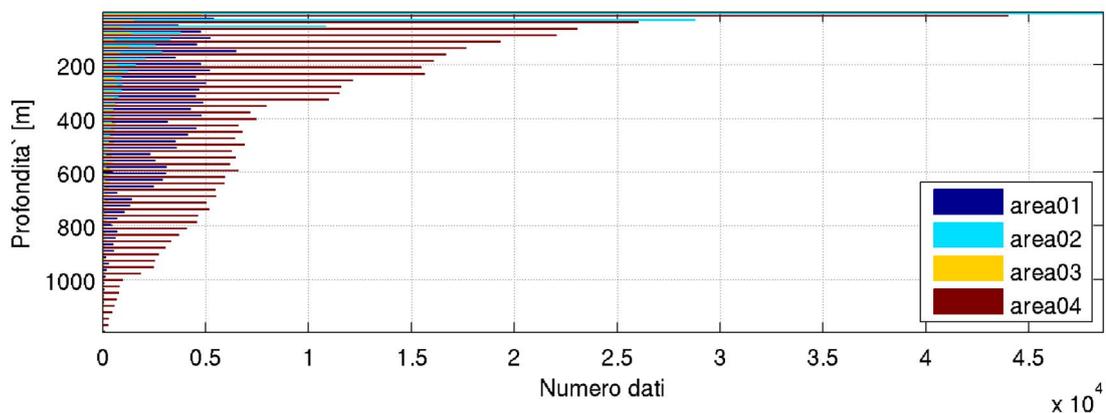


Figura 3.11: distribuzione verticale lungo la profondità dei dati, suddivisa per i quattro bacini. Area01= S.N.A., area02= D.N.A., area03= Middle Adriatic, area04= Southern Adriatic.

### 3.4 Metodologia di analisi

Come scritto in precedenza, i dati sono stati utilizzati per il calcolo dei profili verticali e dei rapporti di Redfield

#### 3.4.1 I profili verticali

I profili verticali ottenuti tramite navi, boe, aerei o altre piattaforme forniscono un modo conveniente per mostrare la struttura oceanica. Si deve prestare attenzione nella scelta della scala di grandezza appropriata per gli assi verticali e orizzontali. L'asse verticale può cambiare scala o variare in maniera non lineare per tenere conto delle modifiche segnate nella parte più superficiale dell'oceano, confrontata con un'omogeneità relativa

degli strati più profondi. I relativi assi devono essere rappresentati con una scala accurata in modo tale da definire il piccolo gradiente verticale nello strato più profondo senza che lo strato più superficiale vada fuori scala. Quando si considera una varietà di differenti profili verticali insieme, è fondamentale utilizzare un'unica scala specifica, sebbene si debba considerare una forte dipendenza delle proprietà dei profili verticali sulla latitudine e sulla stagionalità.

Così come per gli istogrammi e la distribuzione geografica, anche nel caso dei profili verticali vengono presi in considerazione i dati a partire dal 1990 in poi, in modo tale da poter essere confrontati con quelli precedenti. Tali profili sono stati suddivisi per aree, e in questo caso anche per stagioni, per poter avere un insieme di grafici che racchiudano le informazioni utili. La suddivisione delle stagioni è la stessa effettuata da Zavatarelli et al. (1998), ovvero: inverno: gennaio, febbraio, marzo; primavera: aprile, maggio, giugno; estate: luglio, agosto, settembre; inverno: ottobre, novembre, dicembre.

I profili verticali sono il frutto di un'interpolazione lineare su livelli standard, variabili in base all'area considerata, dipendenti dalle diverse profondità. Al fine di ottenere una rappresentazione realistica dei dataset, i dati sono stati interpolati sugli stessi livelli standard utilizzati da Zavatarelli et al. (1998).

Una volta scelti i livelli sui quali interpolare, è stata applicata un'analisi statistica preliminare, in modo tale da eliminare l'influenza dei valori estremi sulle climatologie considerate; sono state calcolate media e deviazione standard per ogni parametro considerato, e sono stati esclusi tutti quei valori che si allontanano dalla media di oltre 3 volte la deviazione standard, in valore assoluto. Tale procedura è stata iterata per 3 volte, in modo tale da ottenere dei profili verticali confrontabili con quelli dell'articolo.

Nel caso della clorofilla-a del *Middle Adriatic*, per i valori relativi ad inverno e primavera, è stato applicato un limite meno rigoroso, in quanto la scarsità dei dati disponibili non rende possibile una corretta interpolazione lineare. Nello specifico, per tutti le proprietà è stato applicato un numero minimo di 10 osservazioni per poter considerare statisticamente affidabili media e deviazione standard; per la clorofilla-a il numero considerato è di 3 misurazioni.

Un'altra modifica è quella inerente ai valori del fosfato, in quanto sono state escluse tutte quelle misurazioni che segnano una concentrazione maggiore di  $0.50 \mu\text{mol l}^{-1}$ , in quanto valori non sufficientemente attendibili.

Per quanto riguarda il *Middle Adriatic*, le misurazioni effettuate oltre i 150 m di profondità risultano mancanti, quindi è possibile eseguire un confronto parziale.

Nel capitolo 4 si possono osservare i profili verticali ottenuti, confrontati con quelli che prendevano in considerazione gli anni fino al 1990.

### 3.4.2 Calcolo dei rapporti stechiometrici

Degobbis (1990) formulò un modello stechiometrico per il ciclo dei nutrienti per il mare del Nord Adriatico, calcolando i “*Redfield ratios*” relativi alle masse d’acqua, considerando differenti percentuali di saturazione e intervalli di salinità. Nell’articolo “Zavatarelli et al.” è stato eseguito un calcolo dei *Redfield ratios*, tenendo conto delle differenti masse d’acqua (*Surface water*, *Modified Levantine Water* e *Dense Water*), simile a quello descritto sopra, e suddividendoli per i quattro bacini considerati. Tali rapporti vengono definiti come:  $\text{AOU:N:Si:P} \equiv \text{AOU:(NO}_3 + \text{NO}_2\text{):SiO}_4\text{:PO}_4$ , dove AOU,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SiO}_4$ , e  $\text{PO}_4$  sono rispettivamente l’utilizzo apparente di ossigeno, le concentrazioni dei nitrati, nitriti, silicati e fosfati, espressi in  $\mu\text{mol l}^{-1}$ .

Come ulteriore vincolo, il rapporto tra AOU e i nutrienti è stato calcolato considerando solamente i dati corrispondenti a condizioni insature, in modo tale da eliminare gli effetti di possibili scambi con l’atmosfera. Per ogni rapporto inoltre è stato calcolato il coefficiente di correlazione lineare tra le coppie di variabili considerate. Sono stati escluse tutte le medie dei rapporti per le quali l’ipotesi di una relazione lineare è statisticamente scartabile ad un livello di confidenza del 5%.

Nella tabella 1 sono indicati i *Redfield ratios* ottenuti da Zavatarelli et al. (1998).

	SW	MLIW	DW
<i>AOU / P</i>			
Shallow Northern Adriatic	144 ± 126 (310)	–	555 ± 447 (43)
Deep Northern Adriatic	R	–	R
Middle Adriatic	R	229 ± 177 (326)	378 ± 232 (157)
Southern Adriatic	172 ± 143 (134)	242 ± 103 (219)	228 ± 103 (286)
<i>AOU / N</i>			
Shallow Northern Adriatic	R	–	30.1 ± 22.2 (55)
Deep Northern Adriatic	7.3 ± 6.2 (161)	–	16.1 ± 15.8 (89)
Middle Adriatic	R	15.6 ± 11.1 (323)	17.1 ± 8.5 (139)
Southern Adriatic	11.4 ± 8.7 (128)	9.1 ± 1.6 (259)	8.9 ± 3.2 (302)
<i>AOU / Si</i>			
Shallow Northern Adriatic	5.3 ± 4.6 (420)	–	10.9 ± 8.3 (50)
Deep Northern Adriatic	2.4 ± 1.8 (185)	–	3.4 ± 2.3 (86)
Middle Adriatic	R	3.5 ± 2.5 (287)	7.3 ± 2.9 (131)
Southern Adriatic	4.0 ± 3.2 (130)	8.7 ± 2.9 (270)	7.5 ± 3.3 (307)
<i>N / P</i>			
Shallow Northern Adriatic	17.1 ± 16.8 (499)	–	20.1 ± 11.5 (46)
Deep Northern Adriatic	17.7 ± 14.2 (160)	–	R
Middle Adriatic	12.5 ± 5.3 (1226)	13.1 ± 5.7 (342)	20.6 ± 11.1 (146)
Southern Adriatic	9.7 ± 7.1 (324)	25.4 ± 9.5 (213)	23.8 ± 8.5 (281)
<i>Si / P</i>			
Shallow Northern Adriatic	28.7 ± 22.6 (552)	–	54.3 ± 38.3 (44)
Deep Northern Adriatic	29.1 ± 23.1 (207)	–	R
Middle Adriatic	R	R	51.0 ± 29.0 (126)
Southern Adriatic	R	28.9 ± 14.8 (198)	31.5 ± 17.5 (249)

Tabella 1: rapporti tra l'utilizzo apparente di ossigeno (AOU), fosfati (P), azoto(N) e silicati (Si).

“R” indica che l'ipotesi di una relazione lineare deve essere scartata ad un livello di confidenza del 5%. Tra parentesi sono riportati i numeri di dati utilizzati per il calcolo. Non è osservata la presenza di “MLIW” nel Nord Adriatico. È importante evidenziare che la deviazione standard associata ai rapporti è piuttosto alta, quasi sempre oltre il 50% della media corrispettiva, e in alcuni casi risulta vicina al valore medio stesso. Questa caratteristica rappresenta una grande variabilità nei dati e nei processi biologici e fisici che regolano il livello dei nutrienti nel bacino dell'Adriatico.

Il rapporto N:Si:P relativo al “NAdSW”, per quanto riguarda il vecchio dataset (tabella 1), vale 17:29:1. Condizioni simili si possono osservare per il “NAdDW”, nel bacino *shallow* a nord, con un rapporto di 20:54:1. I valori di AOU/P e AOU/Si per la *Shallow Water* del S.N.A. sono 144:1 e 5:1. Il rapporto AOU:N:Si:P per le *Dense Water* relative allo stesso sotto bacino vale 555:20:54:1. Nel caso del *Middle* e *Southern Adriatic* il rapporto N:P relativo alle *Surface Water* è inferiore al valore standard 16:1. I rapporti N:Si:P calcolati per “MLIW” del *Middle* e *Southern Adriatic* sono piuttosto differenti, essendo 13:74:1 e 25:29:1, in concordanza coi valori di AOU:N:Si:P = 229:15:65:1 e 242:27:28:1, calcolati da AOU:N, AOU:Si e AOU:P.

Nel capitolo successivo verranno analizzati i *Redfield ratios* relativi ai dati campionati dagli anni '90 in poi.

# Capitolo 4

## Risultati e discussione

### 4.1 Discussione dei profili verticali

Di seguito verrà eseguita un'analisi che mette a confronto i profili verticali del vecchio e del nuovo dataset delle proprietà prese in considerazione, divisi per i quattro bacini. Si deve tenere presente che alcune differenze sono dovute alla diversa quantità di dati tra i dataset utilizzati; in quello più recente si hanno a disposizione molti più dati rispetto al passato, in particolare per le aree tipicamente costiere. Basti osservare le figure 3.2 e 3.7. I profili a sinistra sono quelli relativi al dataset meno recente, quelli a destra al nuovo dataset analizzato.

I profili verticali stagionali ottenuti per lo *Shallow northern Adriatic* da Zavatarelli et al. (1998) e dalla analisi dei dati EMODnet sono riportati nelle figure 4.1-4.8.

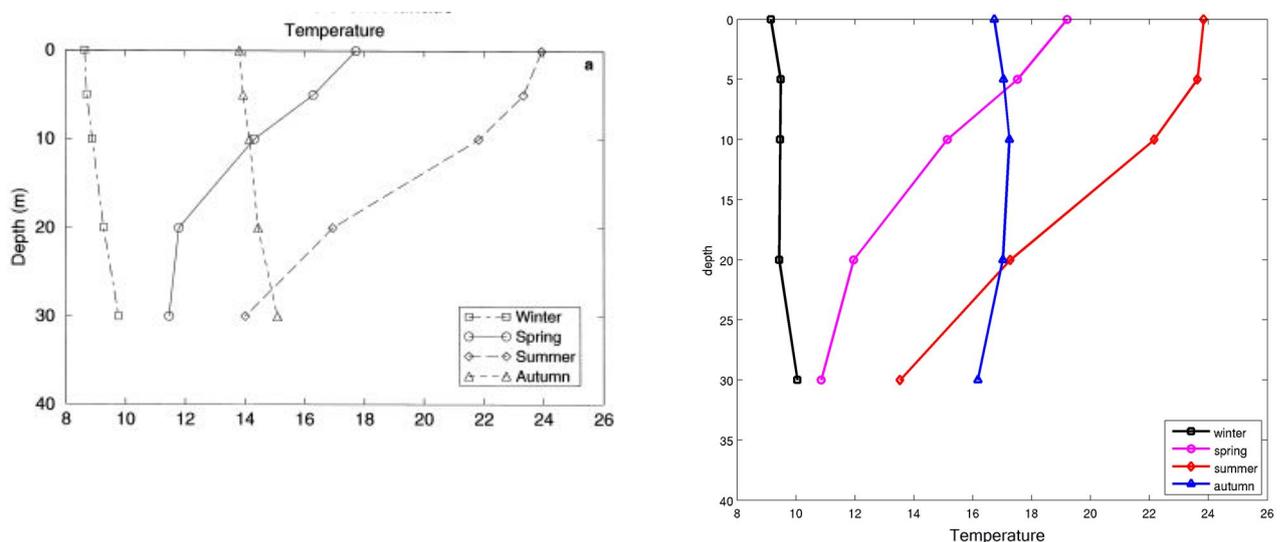


Figura 4.1: I profili verticali stagionali di temperatura(°C). Sinistra da Zavatarelli et al. (1998), destra da questa analisi.

I due profili analizzati (figura 4.1) non evidenziano profonde differenze, anche se si può notare la tendenza ad avere acque più calde in profondità, nel caso dell'autunno. Un altro

aspetto del dataset più recente è quello di avere una ridotta tendenza all'aumento della temperatura con la profondità, caratteristica dell'inverno e dell'autunno del dataset "passato".

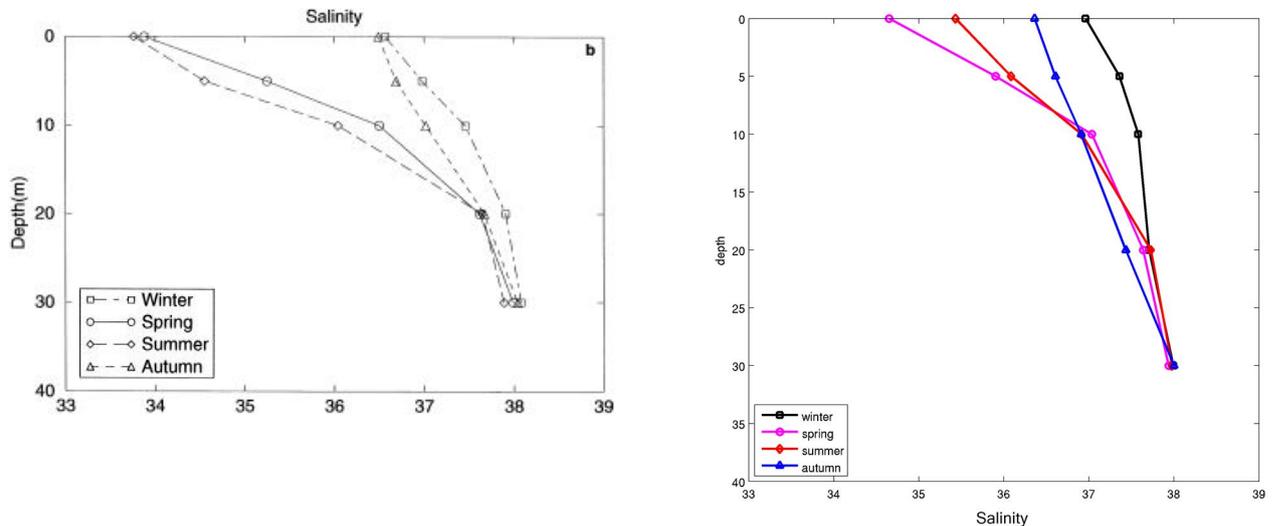


Figura 4.2: come figura 4.1, ma per la salinità (psu).

In entrambi i profili (figura 4.2) si nota un valore di salinità invernale che cresce con la profondità 38 psu; i valori primaverili ed estivi superficiali risultanti da questa analisi appaiono decisamente maggiori rispetto ai valori ottenuti da Zavatarelli et al. (1998). Nel complesso la variazione di salinità è solo superficiale, probabilmente dovuta ad una riduzione dell'apporto fluviale del fiume Po. Effettivamente, come riportato da Giani et al. 2012, si è verificata una decrescita delle portate del fiume Po e dei fiumi minori, nella zona del Nord Adriatico, con una rilevante diminuzione nel 2003 (Cozzi and Giani, 2011; Djakovac et al., Mozetič et al., 2012). Questo periodo è stato caratterizzato da periodi di secche molto prolungati. Di conseguenza, dal 2003 al 2007 i nutrienti sono diminuiti del 50-70% (Cozzi and Giani, 2011) e del 60-70% nel Golfo di Trieste (Cozzi et al., 2012).

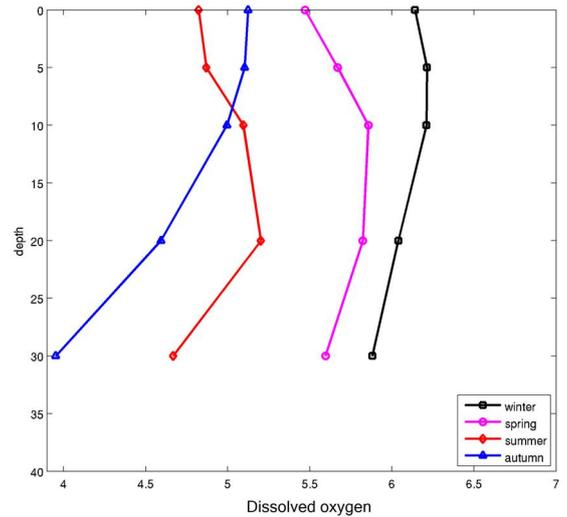
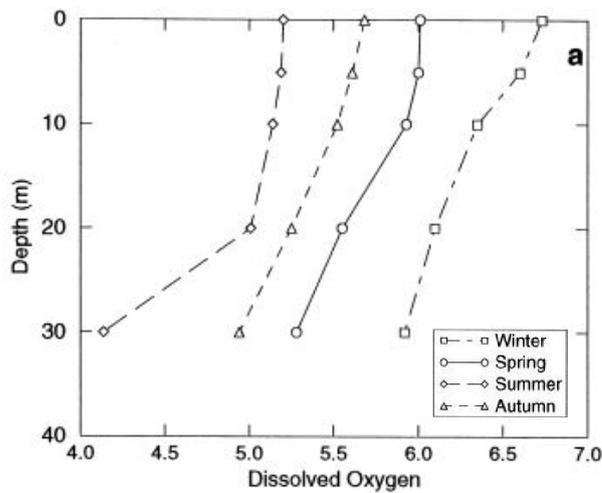


Figura 4.3: come figura 4.1, ma per la concentrazione di ossigeno disciolto ( $ml\ l^{-1}$ ).

I profili verticali (figura 4.3) “attuali” della concentrazione di ossigeno disciolto relativi ai periodi invernale e autunnale non mostrano la diminuzione del valore in funzione della profondità, ma la distribuzione verticale è rispetto ai valori passati maggiormente costante. Rispetto ai profili calcolati da Zavatarelli et al. Il profilo autunnale mostra (rispetto alla stagione estiva) una maggiore ossigenazione della parte superficiale della colonna d’acqua.

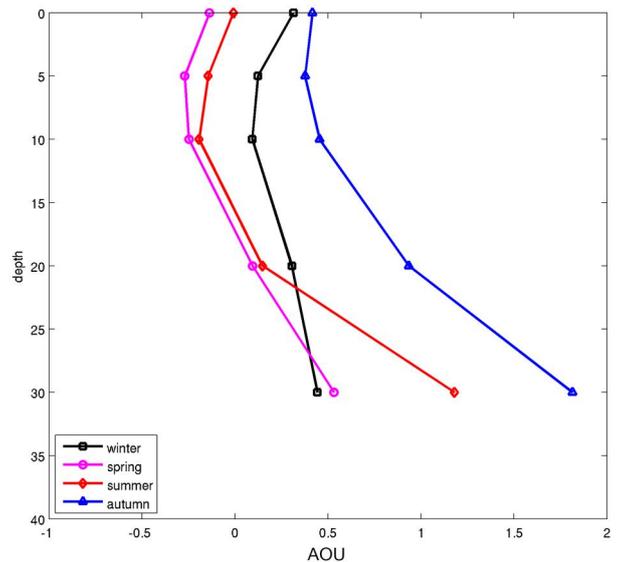
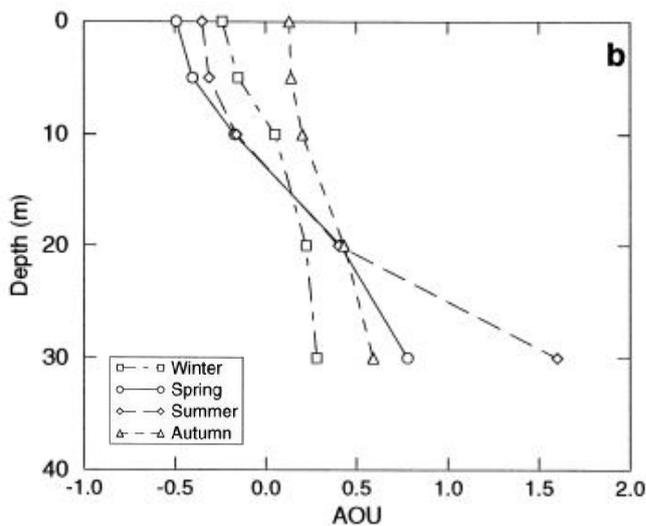


Figura 4.4: come figura 4.1, ma per l’AOU ( $ml\ l^{-1}$ ).

Il profilo verticale (figura 4.4) dell'utilizzo apparente di ossigeno risulta pressoché speculare a quello della concentrazione dell'ossigeno disciolto; infatti in autunno vi è il maggior consumo di quest'ultimo. Il valore superficiale invernale ora è positivo, e la primavera ha un valore superficiale maggiore rispetto al passato; questo trend indica una possibile diminuzione della produzione primaria. In profondità si possono sostanzialmente riscontrare gli stessi valori.

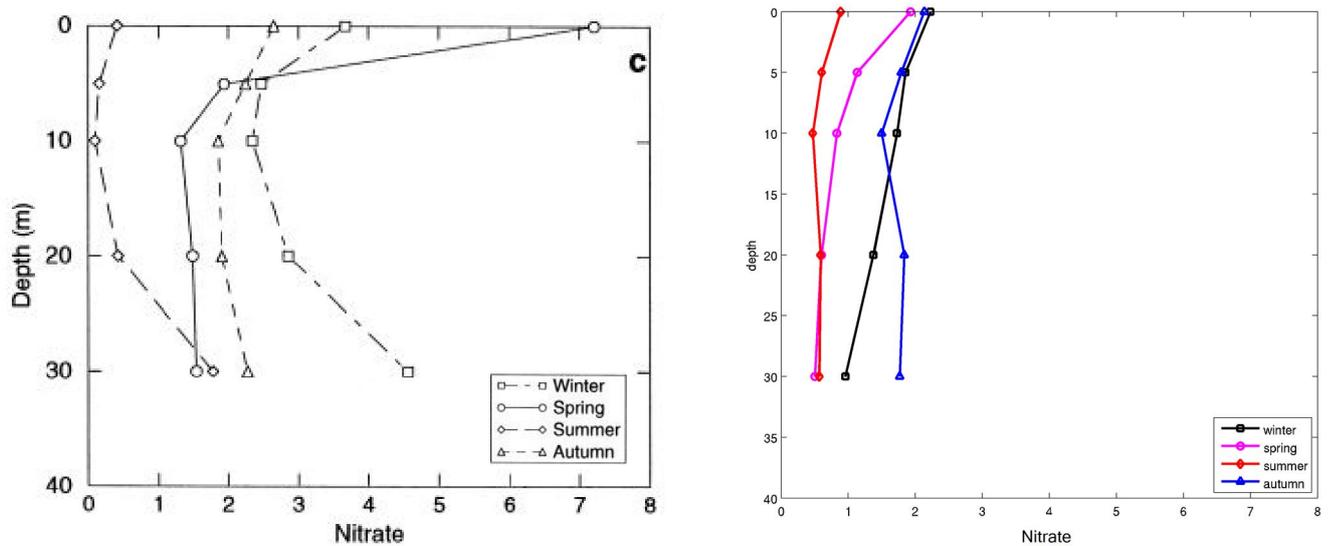


Figura 4.5: come figura 4.1, ma per la concentrazione dei nitrati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

Il profilo (figura 4.5) invernale attuale della concentrazione di nitrati non mostra l'elevato valore che caratterizzava la passata climatologia.. Inoltre nel complesso i profili verticali "attuali" mostrano rispetto al passato una riduzione del valore di concentrazione.

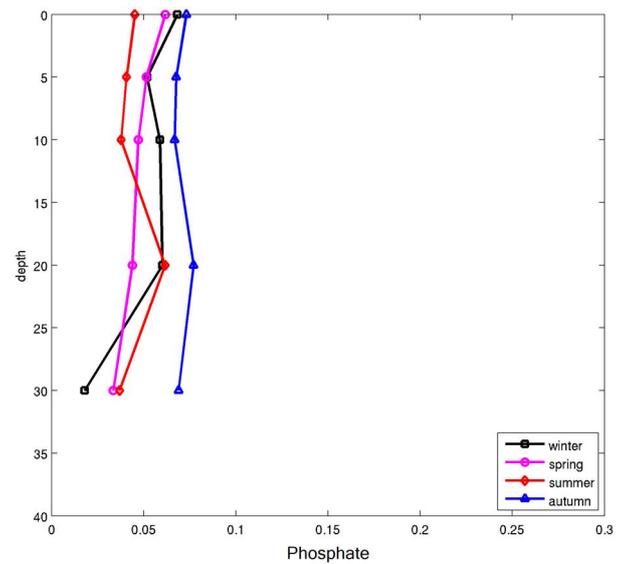
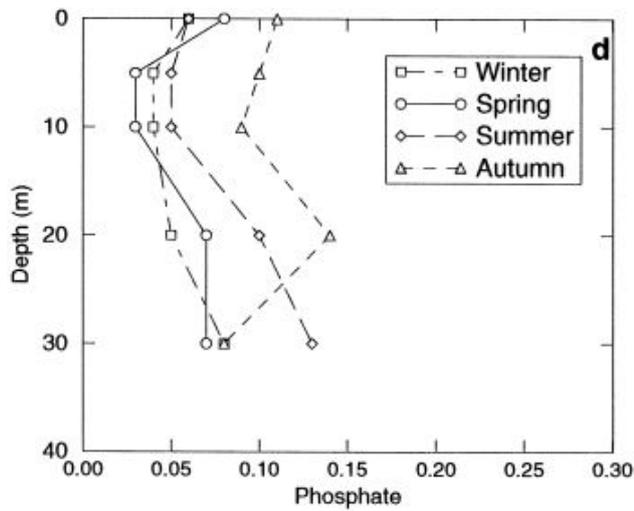


Figura 4.6: come figura 4.1, ma per la concentrazione dei fosfati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

La riduzione del valore di concentrazione osservata (figura 4.6) per i nitrati appare ancora più marcata per le concentrazioni di fosfati. La riduzione del valore di concentrazione sembra maggiormente evidente per la parte inferiore della colonna d'acqua. La riduzione (un sostanziale dimezzamento) del valore di concentrazione dei fosfati nelle acque del fiume Po nel periodo 2003-2007, rispetto a quelle del periodo 1979-1984 è stata messa in evidenza (Cozzi e Giani, 2011; Marchetti et al., 1985). Questa riduzione, già osservata nel 1989-1994 (Degobbis et al., 2000, 2005) è attribuita alla implementazione a livello europeo delle politiche di riduzione dei polifosfati nei detersivi.

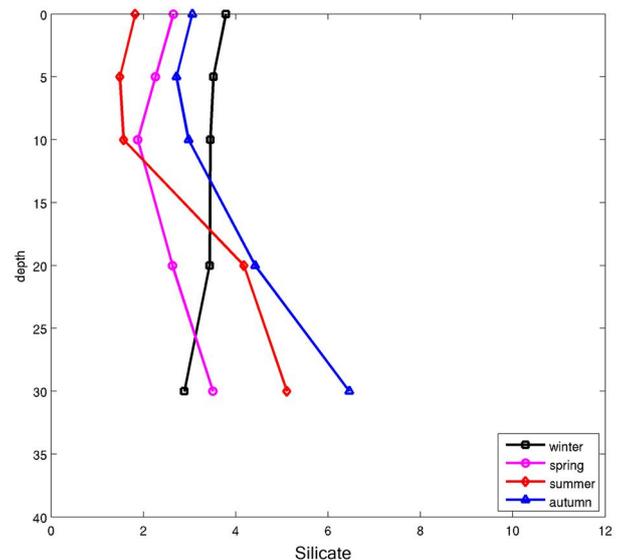
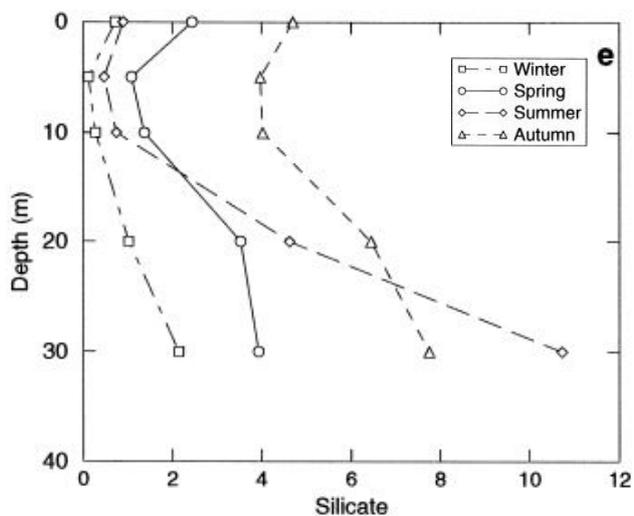


Figura 4.7: come figura 4.1, ma per la concentrazione dei silicati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

I silicati sono il sale nutritivo utilizzato esclusivamente dalle diatomee per la costruzione della teca. I profili stagionali sono riportati in fig. 4.7. Si può notare, in entrambi i casi, un aumento generale con la profondità (escluso l'inverno nel dataset più recente). L'inverno attuale è caratterizzato da una concentrazione superficiale maggiore rispetto al passato, la primavera ha un andamento più rettilineo sotto i 10 m di profondità, e l'estate ha una concentrazione minore alla profondità di 30 m.

Nel complesso i profili "attuali" sembrano indicare una minore variabilità stagionale.

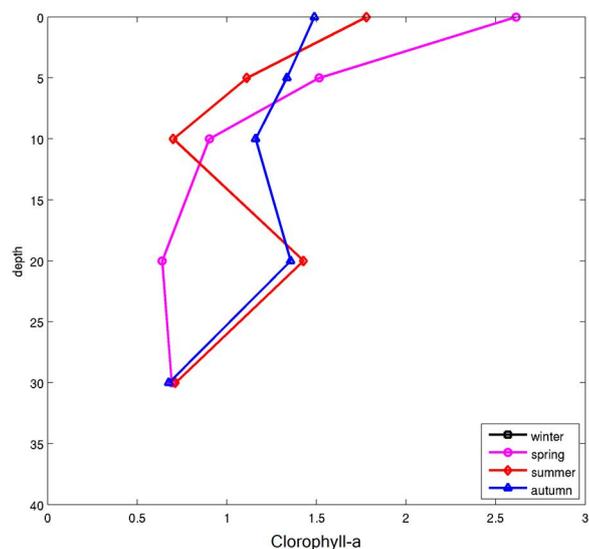
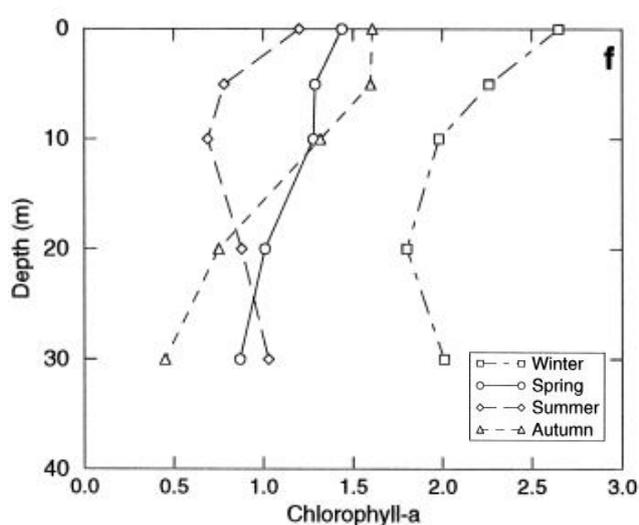


Figura 4.8: come figura 4.1, ma per la concentrazione di clorofilla-a ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ).

Per quanto riguarda la clorofilla (fig. 4.8) nel nuovo dataset, non sono presenti abbastanza dati invernali per poter comporre un profilo climatologico. Anche in questo caso i profili "attuali" sembrano indicare una minore variabilità stagionale e una certa riduzione della concentrazione in inverno (con la sola eccezione del valore superficiale). La clorofilla primaverile superficiale ha una concentrazione maggiore, e quella estiva ha un andamento decrescente nell'intervallo di profondità dai 20 ai 30 m. Le differenze possono essere dovute ad una copertura maggiore di dati per quanto riguarda le zone costiere, dato che nel dataset meno recente non venivano prese in considerazione.

Dalla figura 4.9 alla figura 4.16 seguirà un confronto tra le variabili dei due dataset relativi al bacino del *Deep Northern Adriatic*.

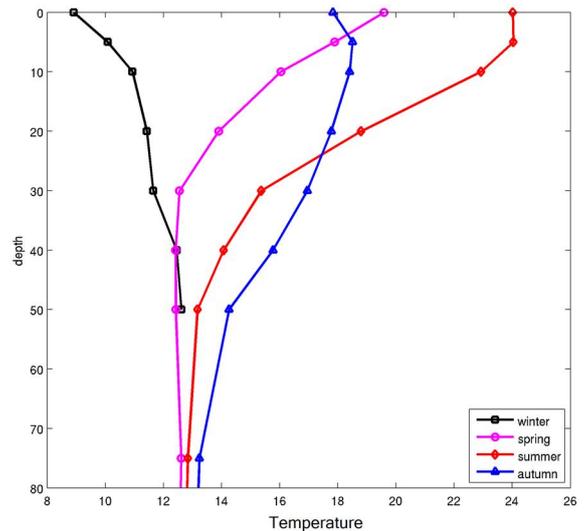
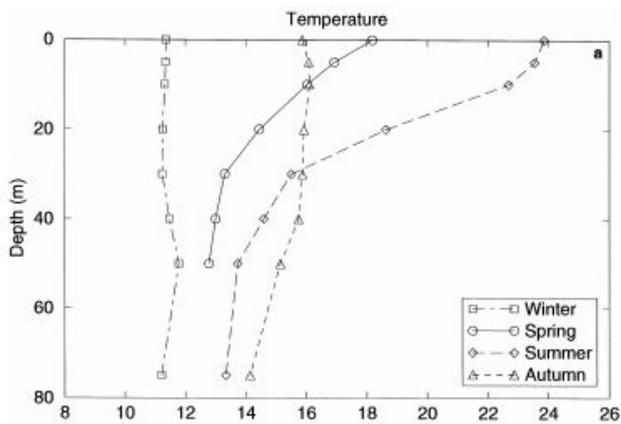


Figura 4.9: I profili verticali stagionali di temperatura(°C). Sinistra da Zavatarelli et al. (1998), destra da questa analisi.

Per quanto riguarda la temperatura (fig. 4.9) la parte superficiale del profilo invernale attuale è caratterizzato da valori inferiori rispetto al passato. Al contrario il profilo primaverile mostra una temperature superficiale maggiore 20°C, mentre il profilo passato mostra una temperature superficiale di circa 18°C. I valori sotto superficiali mostrano in genere dei valori più bassi. Quindi per alcune stagioni la tendenza sembra essere quella di un aumento della stratificazione verticale.

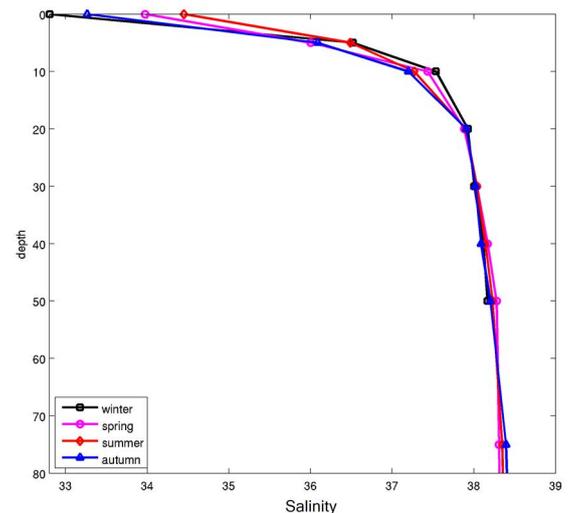
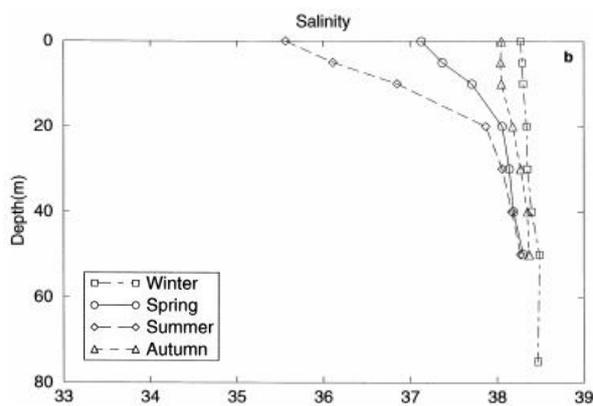


Figura 4.10: come figura 4.9, ma per la salinità (psu).

La scala dei valori di salinità della figura 4.10 che illustra i profili climatologici “attuali”, è stata modificata rispetto alla scala relativa ai profili di Zavatarelli et al. (1998) per poter

evidenziare i valori di salinità superficiale che sono decisamente minori rispetto al passato (in particolare per la stagione invernale). Infatti, i profili di salinità invernale e autunnale ottenuti da Zavatarelli et al. (1998) mostrano valori di salinità pressoché verticalmente costanti, mentre i profili “attuali” indicano (per le stesse stagioni) una maggiore variabilità verticale caratterizzata appunto da bassi valori superficiali. Una possibile spiegazione è dovuta alla presenza di maggior dati costieri per i profili più recenti, ma non è da scartare l’ipotesi che il *Deep Northern Adriatic* risenta maggiormente dell’apporto fluviale rispetto allo *Shallow*.

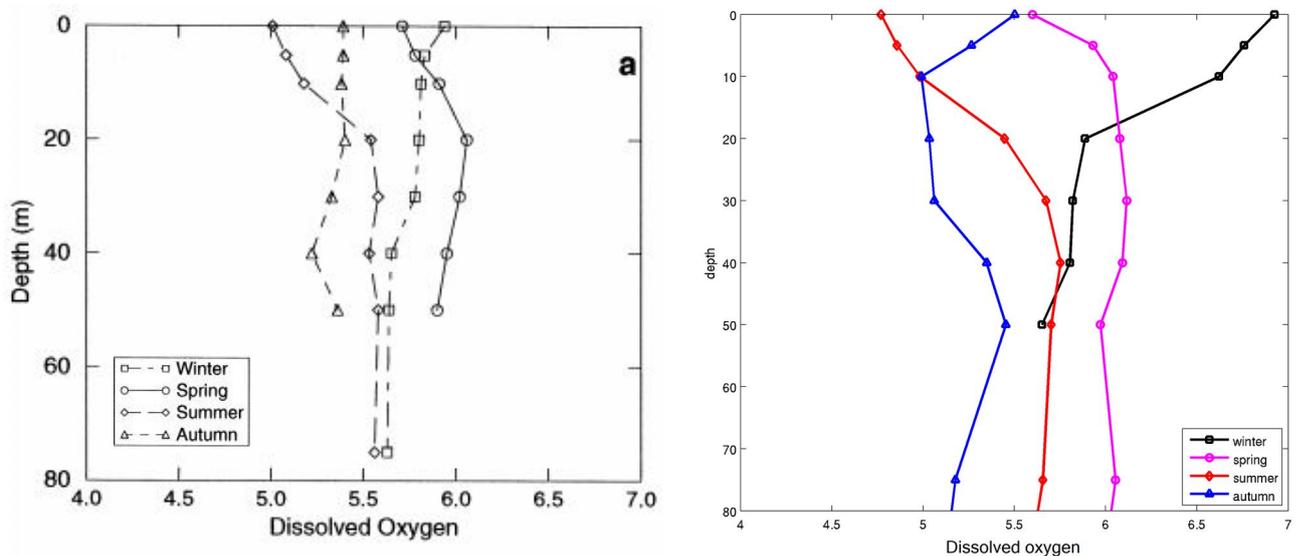


Figura 4.11: come figura 4.9, ma per la concentrazione di ossigeno disciolto (ml l<sup>-1</sup>).

Per quanto riguarda i profili verticali di concentrazione di ossigeno (fig. 4.11), i due data set mostrano condizioni pressoché simili, ad eccezione dell’inverno, caratterizzato da una concentrazione superficiale maggiore, che diminuisce con la profondità. Anche l’autunno presenta una variazione nello strato di profondità tra i 10 e i 30 m. Fatta eccezione di queste particolarità, non si notano grandi differenze.

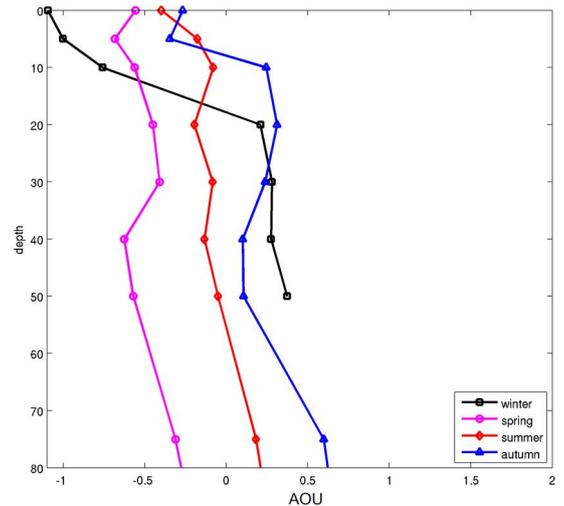
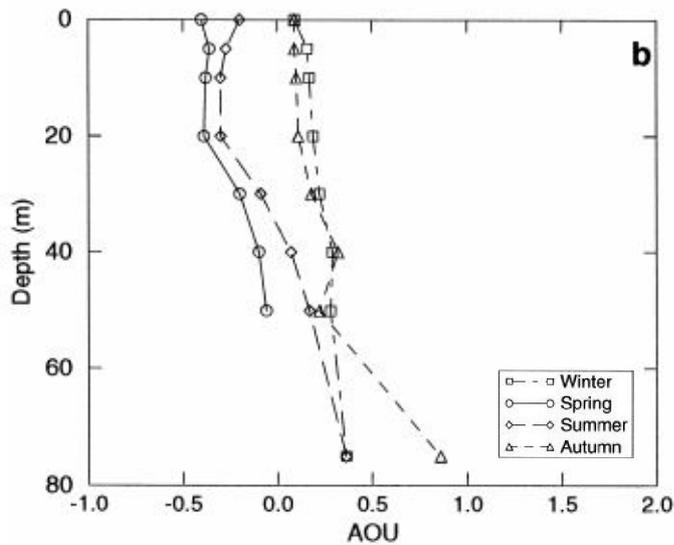


Figura 4.12: come figura 4.9, ma per l'AOU ( $ml\ l^{-1}$ ).

I due dataset (fig. 4.12) risultano simili e speculari ai rispettivi trend delle concentrazioni di ossigeno disciolto. Si può nuovamente notare la differenza tra i profili invernali.

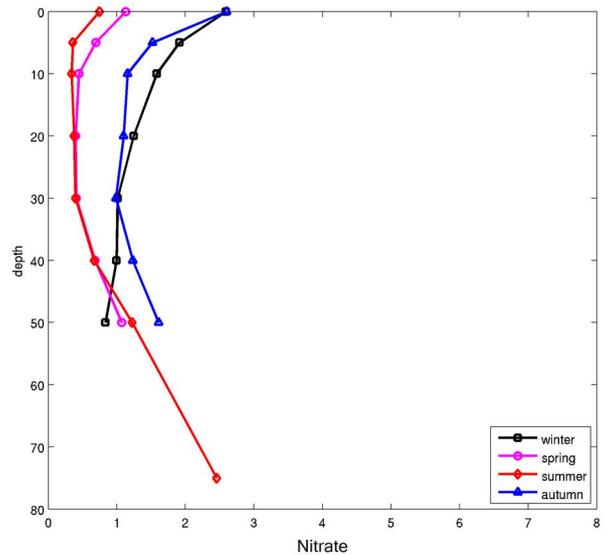
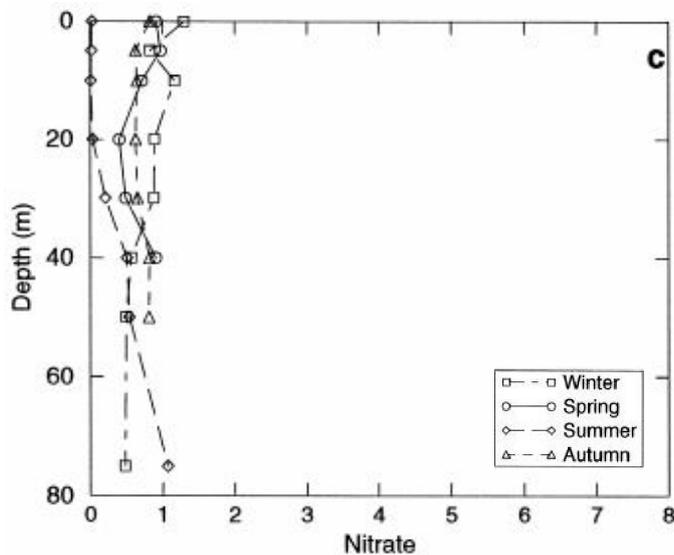


Figura 4.13: come figura 4.9, ma per la concentrazione dei nitrati ( $\mu mol\ l^{-1}$ ).

I profili verticali “passati” ed “attuali” della concentrazione di nitrati sono riportati nella fig. 4.13. Per quanto riguarda la primavera ed estate l’andamento nei primi 50 m di profondità è simile; in profondità si nota una tendenza al maggior accumulo di nitrati per la stagione estiva. Purtroppo non sono risultati disponibili dati di concentrazione al di sotto della profondità di 50 m l’inverno, la primavera e l’autunno.

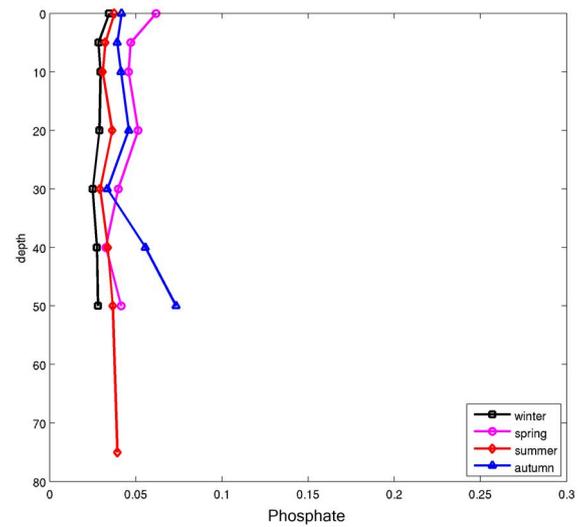
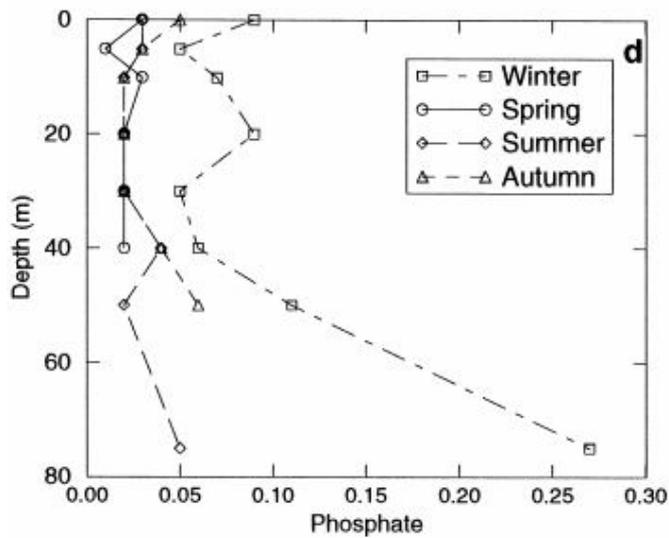


Figura 4.14: come figura 4.9, ma per la concentrazione dei fosfati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

Anche i profili climatologici annuali della concentrazione di fosfati per questo bacino (fig. 4.14) indicano una notevole riduzione del valore di concentrazione, particolarmente evidente per la stagione invernale. Il profilo estivo risulta invece più simile alla controparte meno recente. La diminuzione generale è in parte dovuta alla normativa europea citata prima.

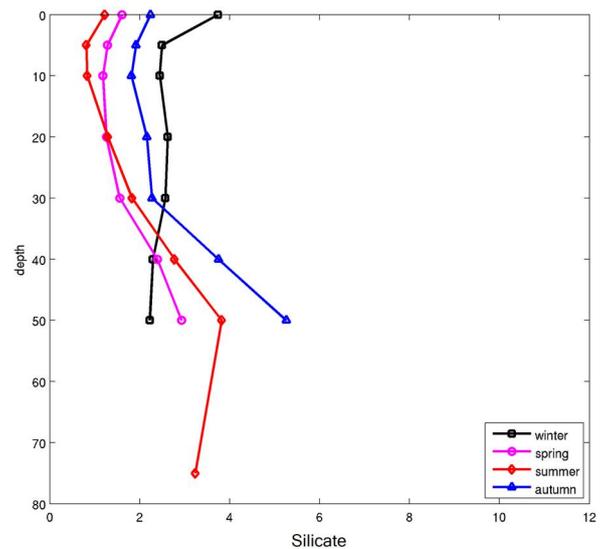
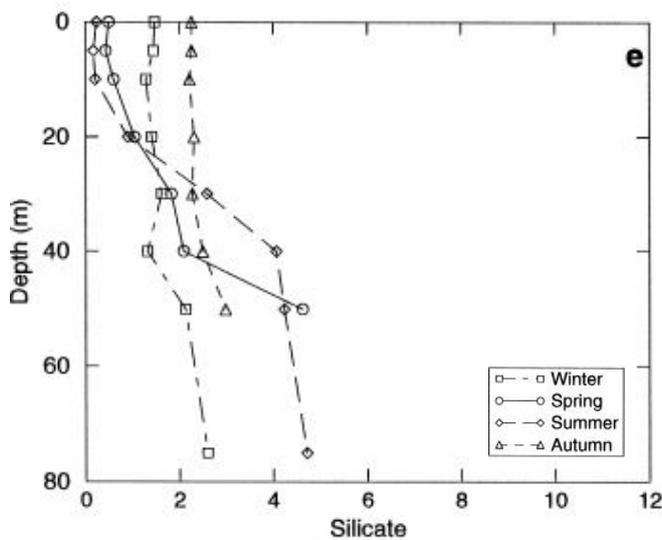


Figura 4.15: come figura 4.9, ma per la concentrazione dei silicati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

Gli andamenti dei profili verticali “attuali” e “passati” (fig.4.15) risultano simili, fatta eccezione per l’inverno, ora caratterizzato da un trend decrescente, contrariamente a quanto si osserva nel dataset passato. Le differenze che si notano possono essere dovute ad una maggior copertura di dati nel dataset più recente.

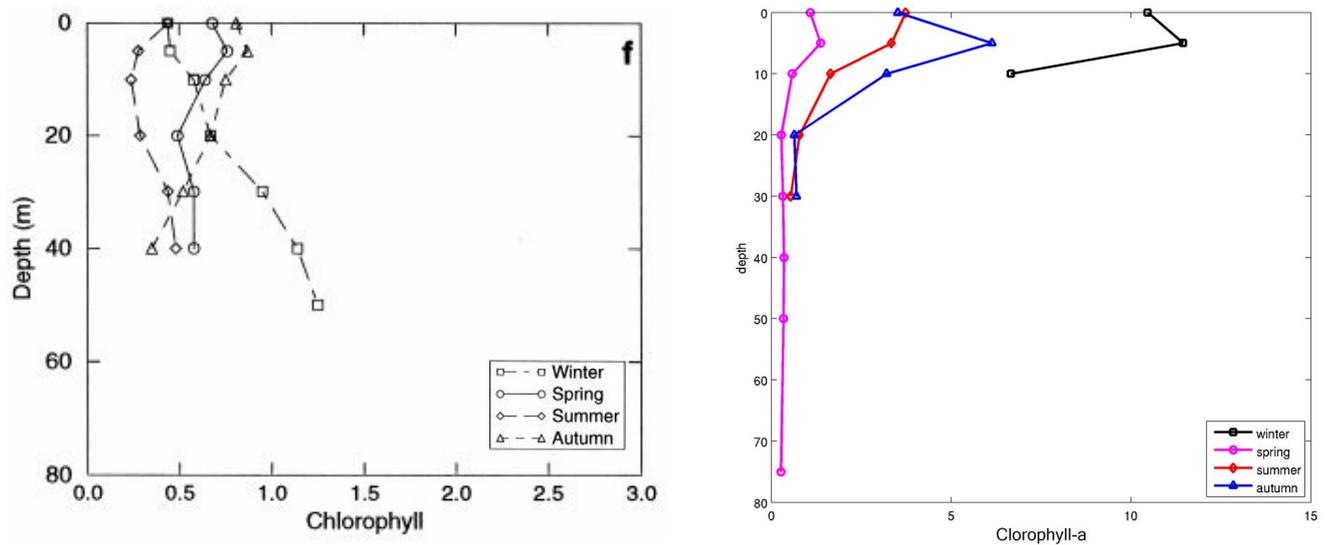


Figura 4.16: come figura 4.9, ma per la concentrazione di clorofilla-a ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ).

Per quanto riguarda la clorofilla si può osservare che la scala utilizzata per illustrare i profili “attuali” (fig. 4.16) è diversa da quella usata per i profili “passati”, in quanto le concentrazioni invernali attuali sono significativamente maggiori rispetto al passato. Anche in questo caso le differenze osservate possono essere dovute alla copertura maggiore del dataset recente nelle zone costiere.

I profili climatologici stagionali relativi al medio Adriatico sono riportati nelle figg. 4.17-4.24. Il dataset attuale non riporta dati relativi a profondità superiori ai 150 m. I confronti con i profili “passati” riguardano quindi solo lo strato 0-150 m.

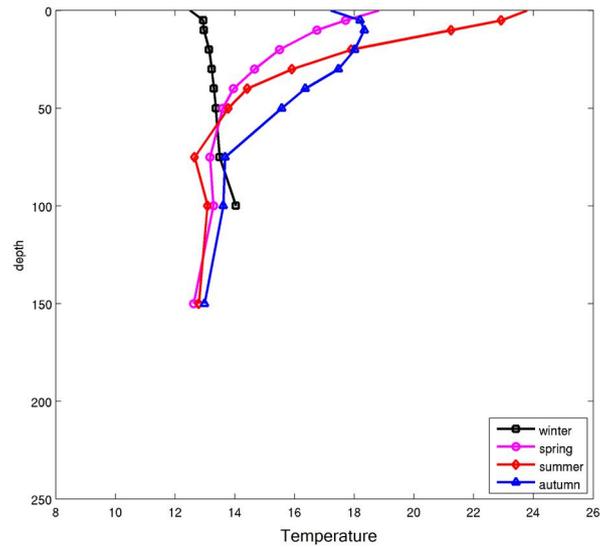
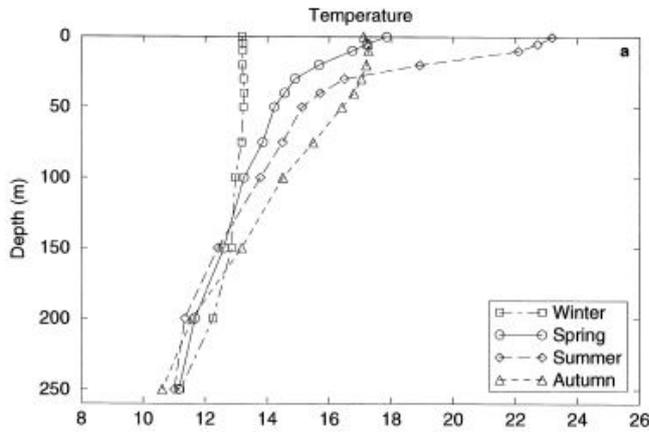


Figura 4.17: I profili verticali stagionali di temperatura(°C). Sinistra da Zavatarelli et al. (1998), destra questa analisi.

I profili verticali di temperatura (fig. 4.17) non mostrano complessivamente particolari differenze, tranne l'autunno che è caratterizzato da una stratificazione verticale maggiormente marcata rispetto al profilo passato.

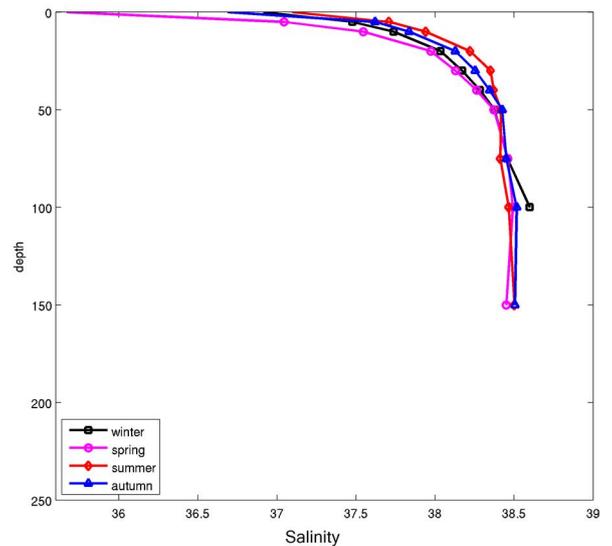
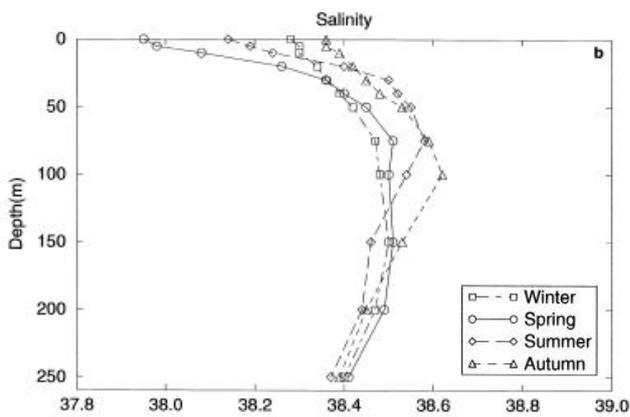


Figura 4.18: come figura 4.17, ma per la salinità (psu).

Anche in questo caso la scala dei valori relativa ai profili “attuali” (fig. 4.18) è stata modificata in quanto sono stati evidenziati dei valori superficiali medi decisamente più bassi rispetto ai profili “passati”. La salinità superficiale in primavera è molto più bassa, probabilmente, per la maggior copertura costiera del dataset più recente. Si nota inoltre che alle profondità tipiche della ingressione di MLIW in Adriatico la salinità ha valori

maggiori, e questo potrebbe indicare una maggiore ingressione di “MLIW” nel bacino oppure una variazione nelle caratteristiche idrologiche della “MLIW”.

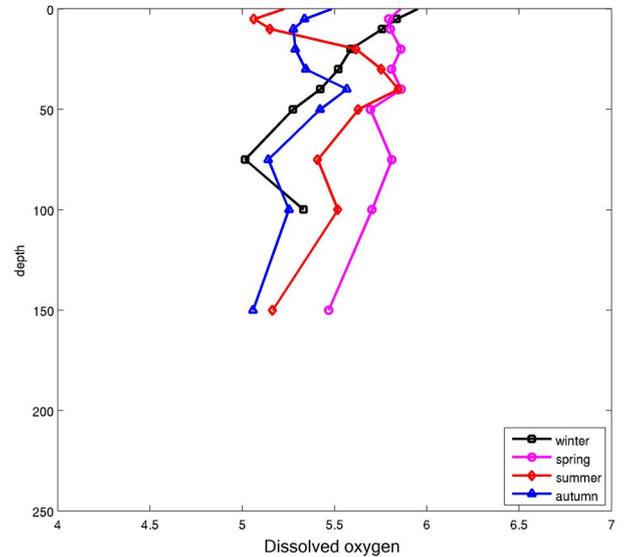
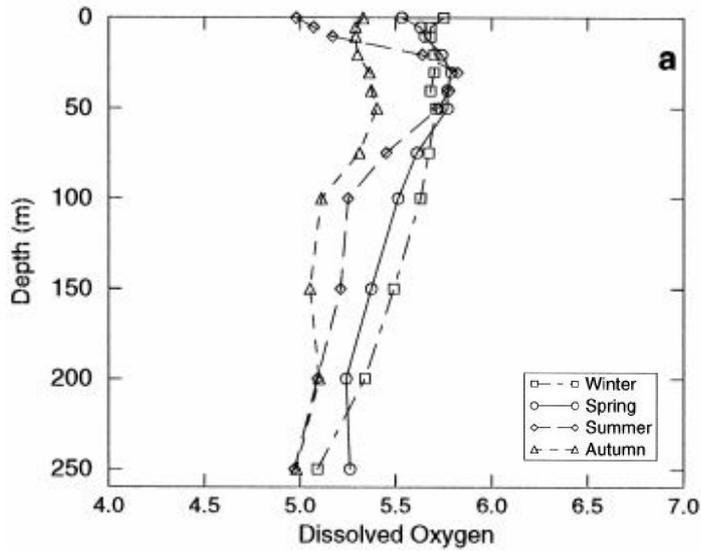


Figura 4.19: come per figura 4.17, ma per la concentrazione di ossigeno disciolto ( $ml\ l^{-1}$ ).

Dall’esame dei profili verticali “attuali” e “passati” (fig. 4.19) non risultano osservate variazioni significative. I profili primaverili e estivi sono caratterizzati da un massimo sotto superficiale di concentrazione assai ben evidente.

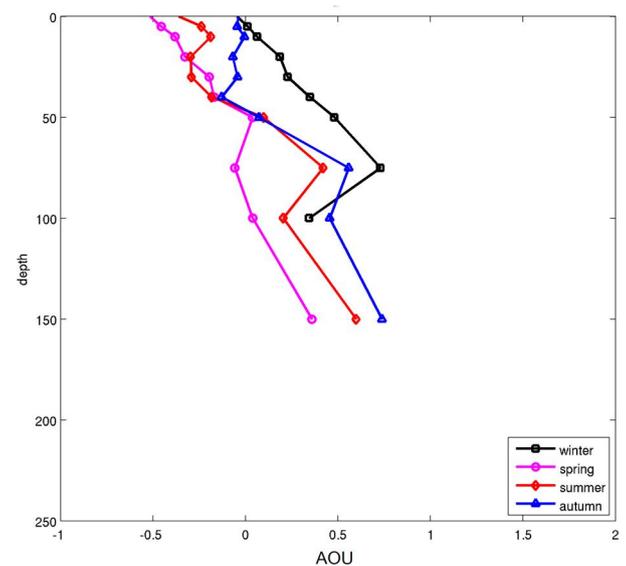
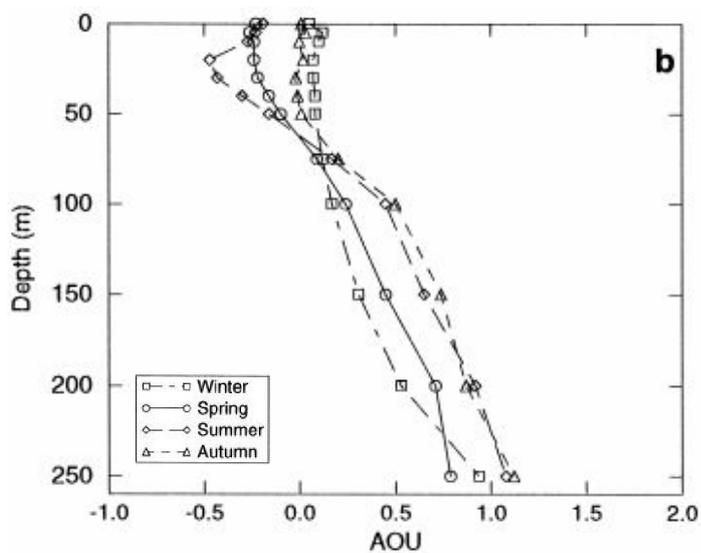


Figura 4.20: come figura 4.17, ma per l’AOU ( $ml\ l^{-1}$ ).

Non vengono evidenziate particolari differenze tra i profili ottenuti dai due data sets (fig. 4.20) e risultano speculari a quelli dell'ossigeno disciolto.

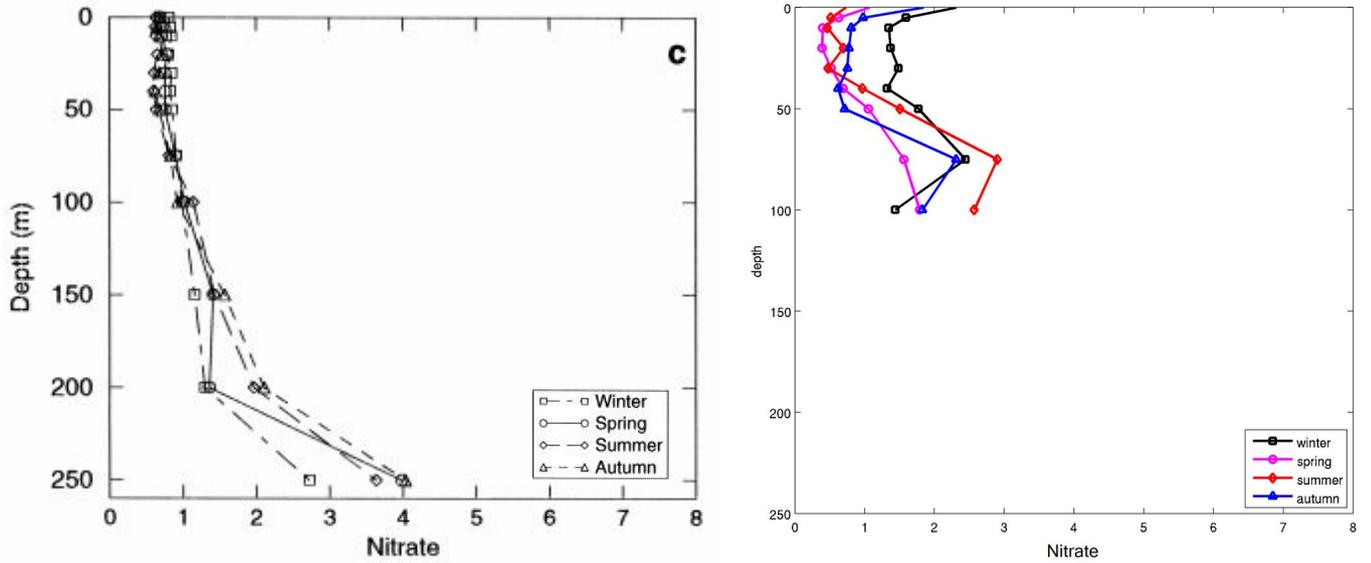


Figura 4.21: come figura 4.17, ma per la concentrazione dei nitrati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

I profili “attuali” (fig. 4.21) indicano delle concentrazioni superficiali più elevate ed anche una maggior variabilità stagionale rispetto al dataset passato, con una tendenza all'aumento delle concentrazioni con la profondità.

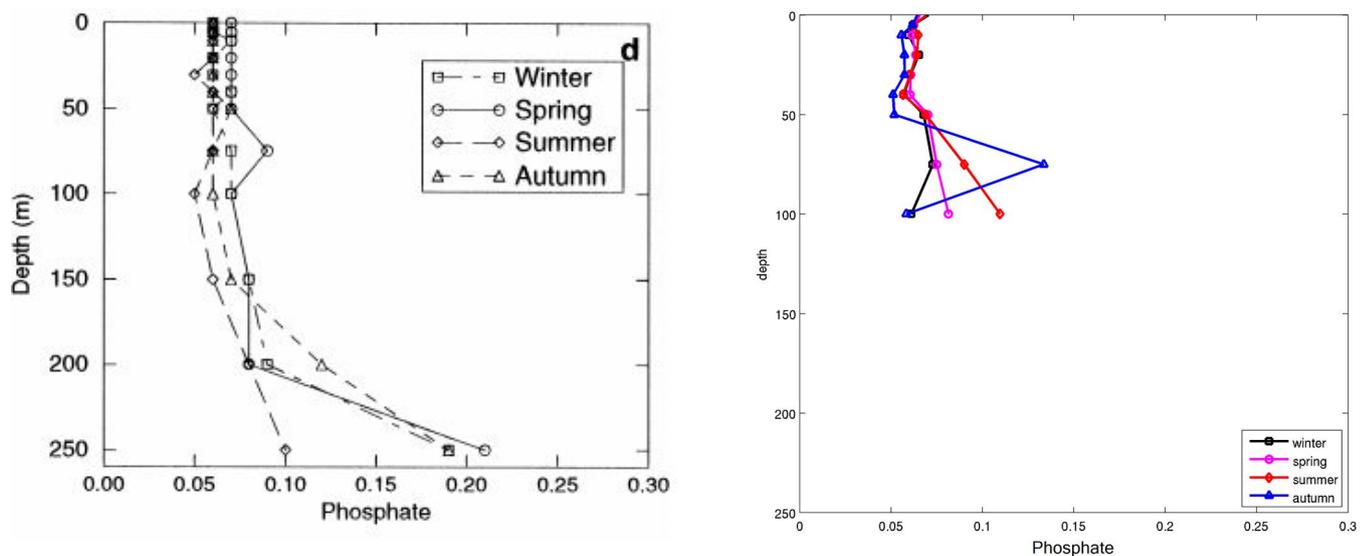


Figura 4.22: come figura 4.17, ma per la concentrazione dei fosfati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

Contrariamente a quanto osservato per i sottobacini settentrionali, in questo bacino viene rilevato un aumento dei valori di concentrazione dei fosfati rispetto al passato (fig.4.22), dovuto probabilmente alla maggior copertura costiera dei dati.

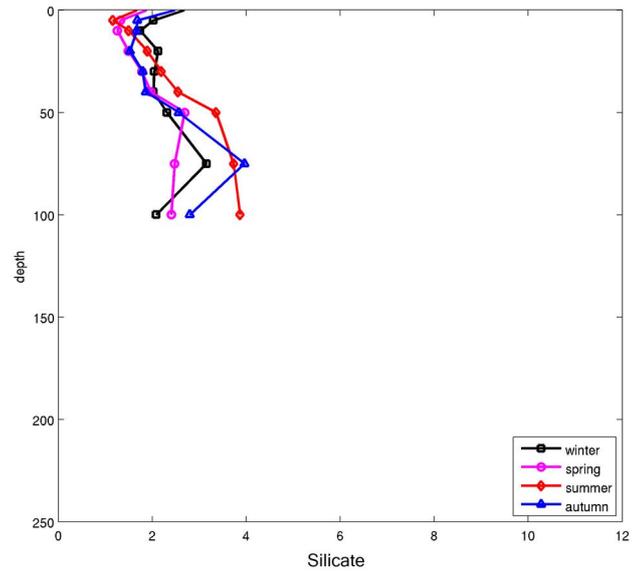
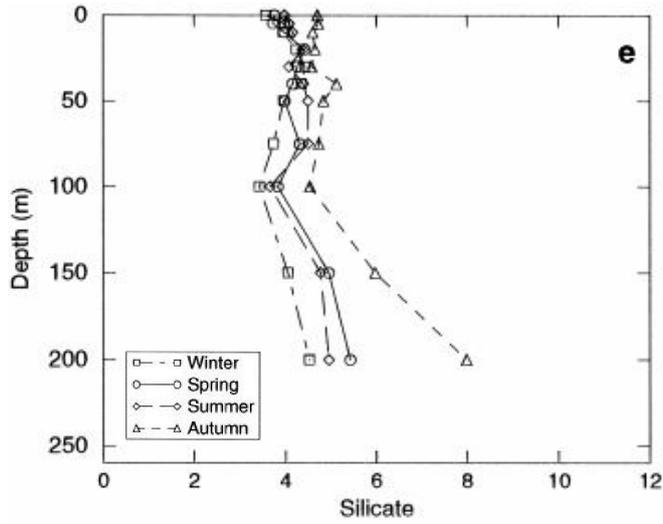


Figura 4.23: come figura 4.17, ma per la concentrazione dei silicati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

I profili “attuali” (figura 4.23) sono qualitativamente simili a quelli “passati”, ma il valore di concentrazione risulta generalmente ridotto.

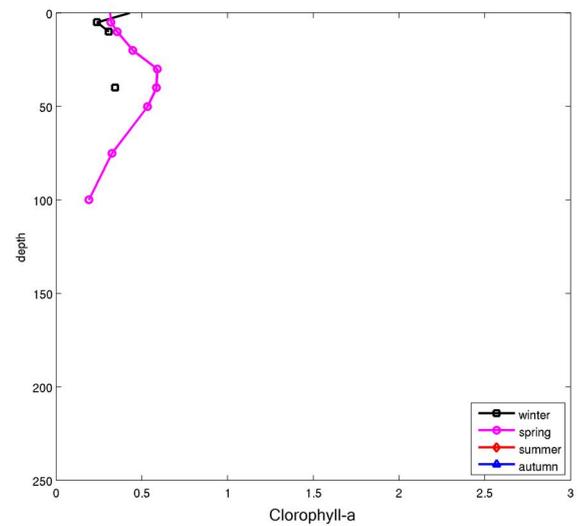
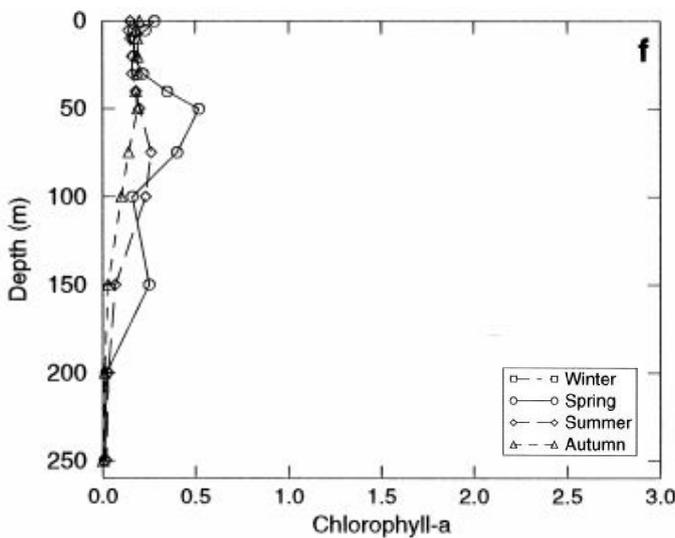


Figura 4.24: come figura 4.17, ma per la concentrazione di clorofilla-a ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ).

È stato possibile ottenere solo il profilo climatologico (figura 4.24) primaverile e alcuni frammenti di profilo invernale. Analogamente al profilo primaverile risultante dalla analisi passata si può osservare un massimo sotto superficiale di concentrazione ben marcato che indica la presenza di biomassa fitoplanctonica attiva. Il massimo di concentrazione di clorofilla e quello di ossigeno disciolto (fig.4.19) sono ovviamente quasi coincidenti.

I profili verticali stagionali relativi a questo sottobacino sono riportati nelle figg. 4.25-4.32.

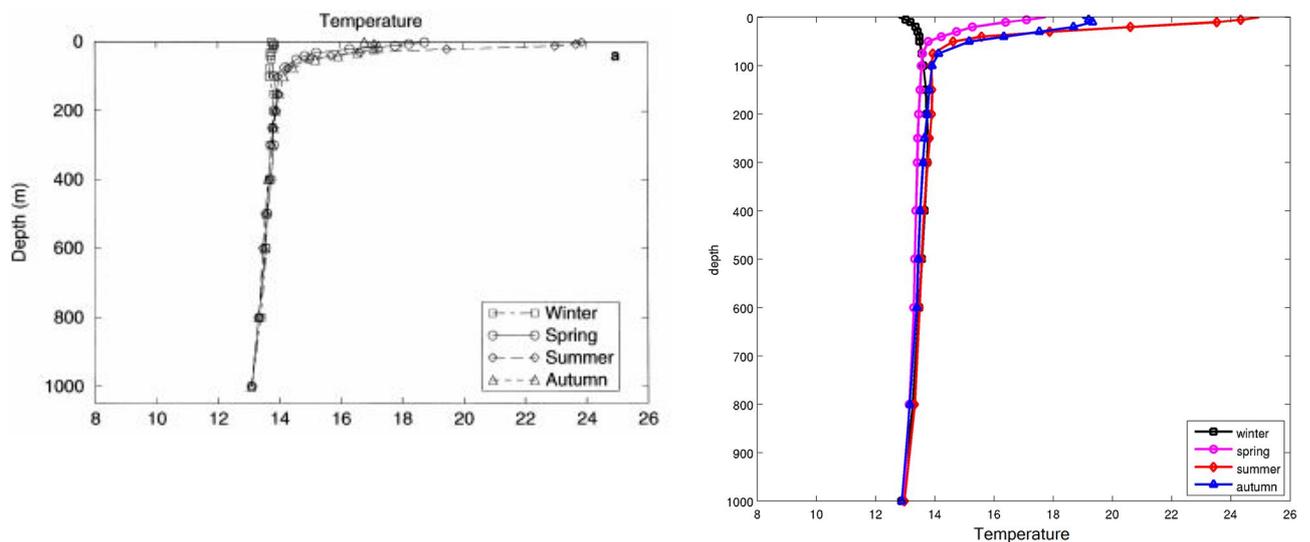


Figura 4.25: I profili verticali stagionali di temperatura(°C). Sinistra da Zavatarelli et al. (1998), destra da questa analisi.

In entrambi i dataset (fig. 4.25) si può osservare l'alternanza stagionale fra condizioni di isotermità invernale lungo tutta la colonna d'acqua e il progressivo sviluppo del termocline stagionale che si forma e decade dalla primavera all'autunno. Non sono presenti variazioni fondamentali, anche se si può vedere una tendenza all'aumento delle temperature superficiali in primavera, estate ed autunno.

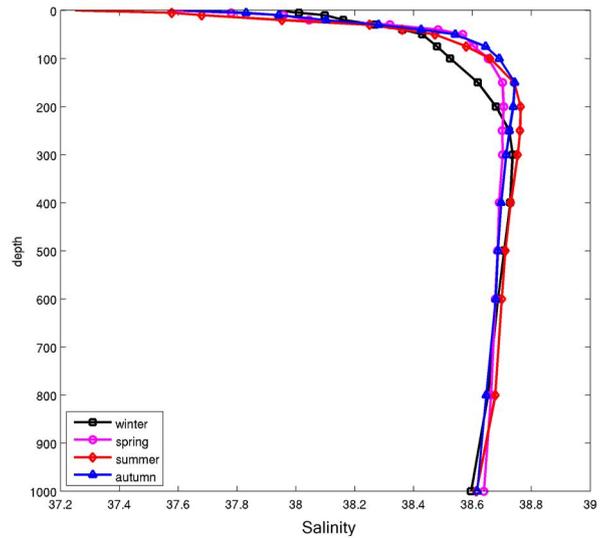
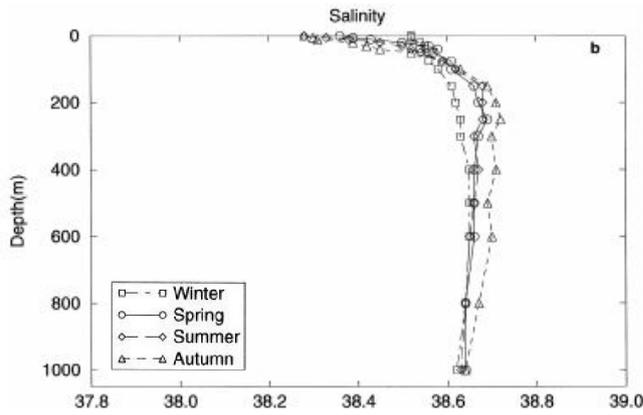


Figura 4.26: come figura 4.25, ma per la salinità (psu).

Anche in questo caso le scale dei valori per i profili “attuali” (fig. 4.26) è stato cambiato, per poter mostrare i valori minori della salinità che sono stati rilevati. Le differenze osservate sono probabilmente dovute al fatto che il vecchio dataset non copriva le zone costiere, a differenza di quello recente.

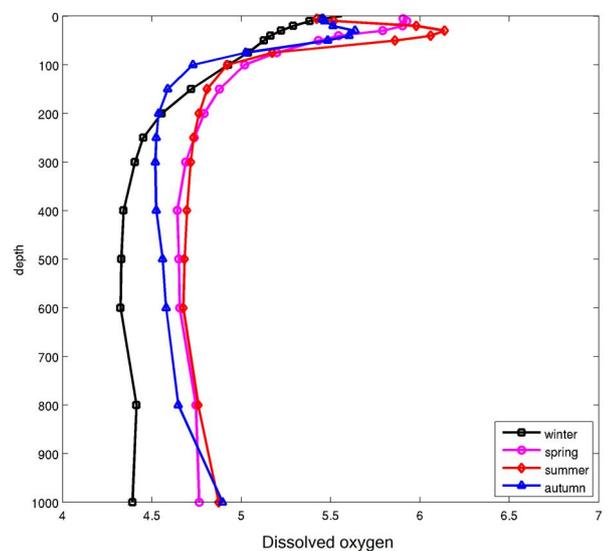
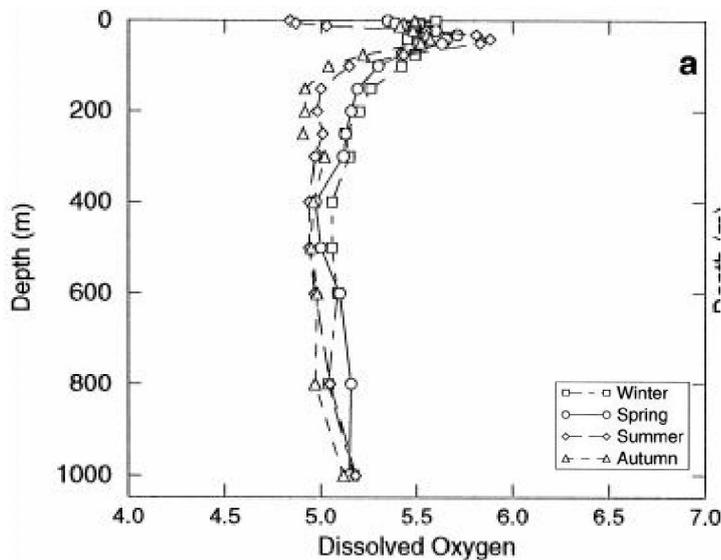


Figura 4.27: come figura 4.25, ma per la concentrazione di ossigeno disciolto ( $ml\ l^{-1}$ ).

I profili “attuali” della concentrazione di ossigeno mostrano, rispetto a quelli “passati”, (fig. 4.27) una tendenza alla riduzione della concentrazione negli strati profondi. Questa diminuzione appare particolarmente marcata per la stagione invernale e potrebbe indicare una ridotta ventilazione (causata da una variazione nel processo di formazione di acque dense o da una maggiore attività respirativa).

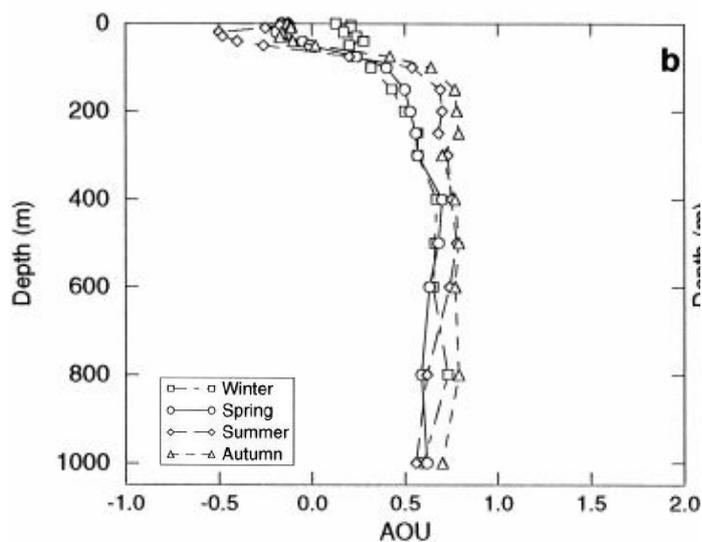
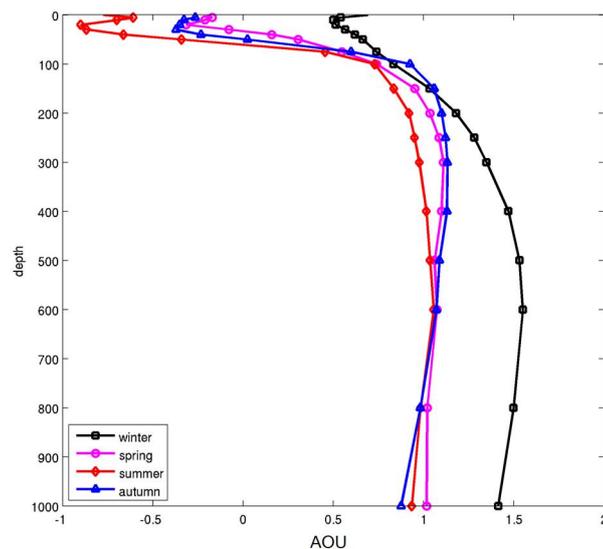


Figura 4.28: come per figura 4.25, ma per l'AOU ( $ml\ l^{-1}$ ).



I valori di AOU (fig. 4.28) attuali indicano per gli strati profondi una maggiore utilizzazione apparente dell'ossigeno, forse indicativa di una maggiore attività di demolizione della sostanza organica.

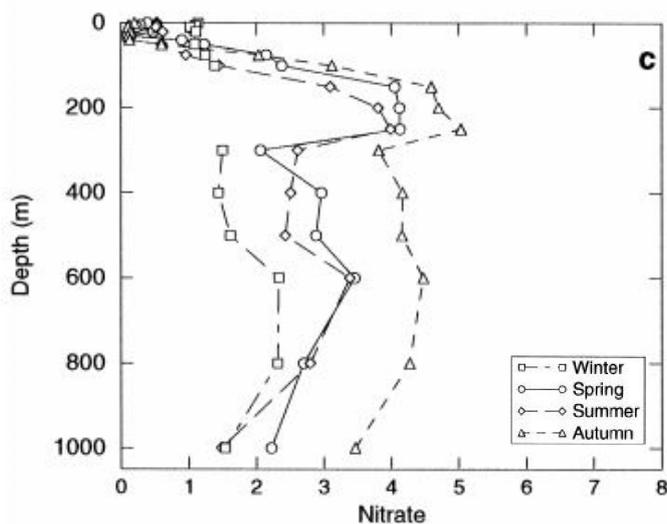
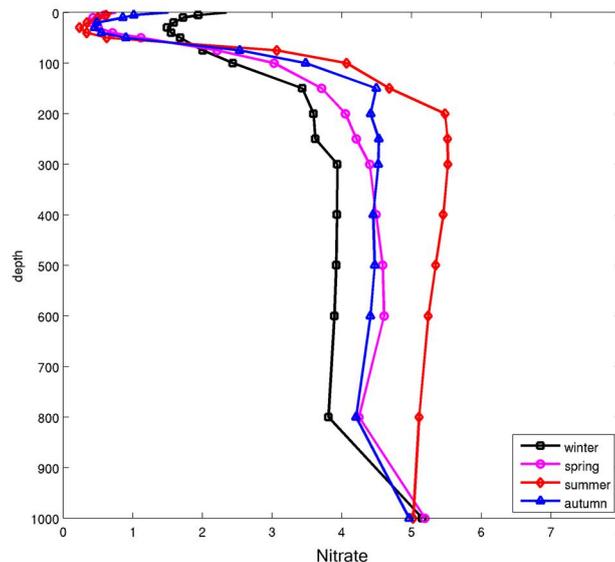


Figura 4.29: come figura 4.25, ma per la concentrazione dei nitrati ( $\mu mol\ l^{-1}$ ).



I profili verticali “attuali” della concentrazione di nitrati (fig. 4.29) indicano aumento della concentrazioni sia superficiali che profonde. L'aumento è particolarmente evidente a partire dalla profondità di 200 m nel dataset più recente. L'andamento varia a partire dai 200 m di profondità, in quanto nel nuovo dataset aumenta la concentrazione.

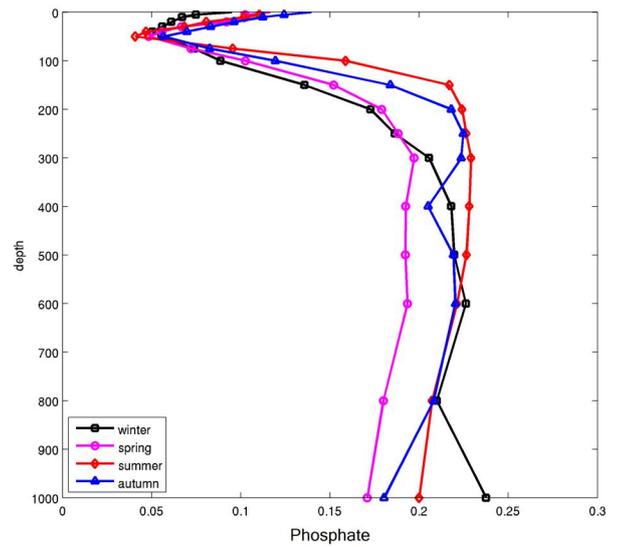
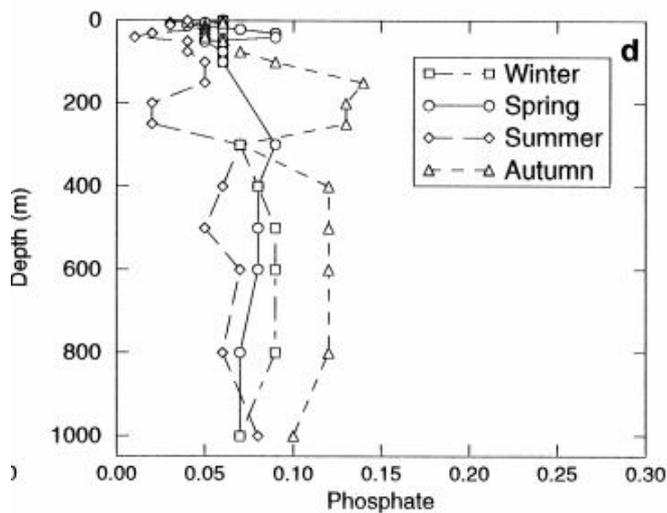


Figura 4.30: come figura 4.25, ma per la concentrazione dei fosfati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

Anche i profili “attuali” della concentrazione di fosfati (fig. 4.30) indicano, analogamente a quanto detto per i nitrati, una tendenza (rispetto al passato) all’aumento delle concentrazioni.

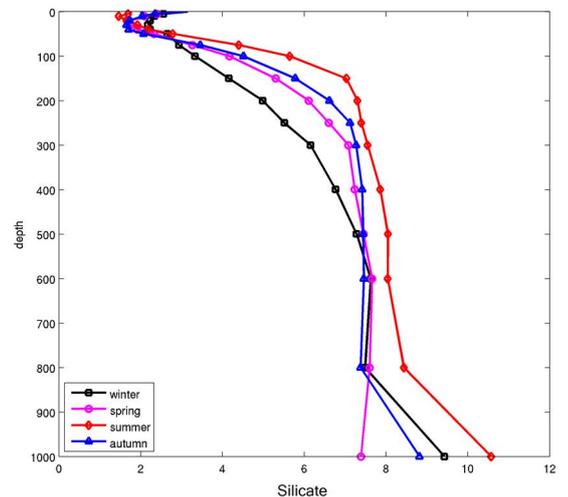
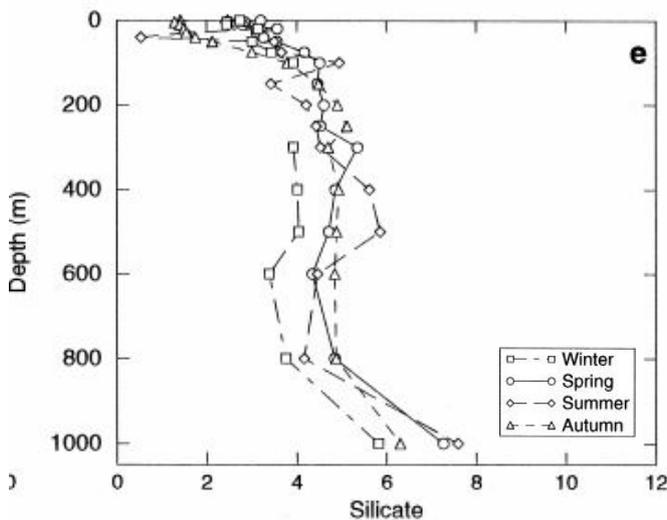


Figura 4.31: come figura 4.25, ma per la concentrazione dei silicati ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ).

Anche per i silicati (fig. 4.31) si può osservare un generale aumento delle concentrazioni; il minimo di concentrazione osservabile immediatamente sotto la superficie è attribuibile a processi di *uptake* ad opera di diatomee.

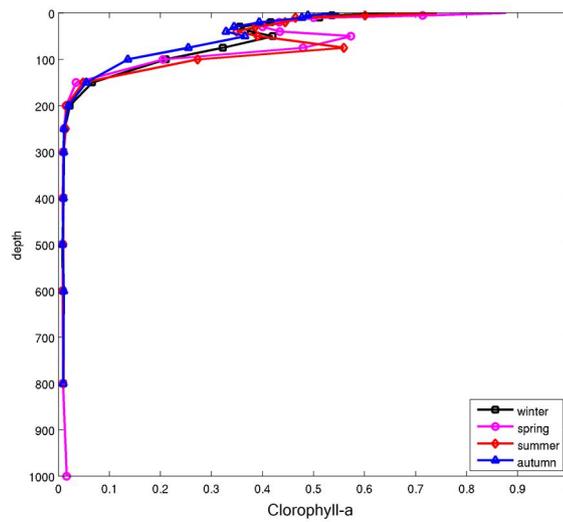


Figura 4.32: dataset relativo alla concentrazione di clorofilla-a ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ).

In questo caso non sono disponibili profili verticali di clorofilla relativi al dataset passato. I profili ottenuti (fig. 4.32) sono caratterizzati da valori di superficie relativamente alti (forse imputabili anche alla presenza di misure costiere) e dalla presenza di un massimo sotto superficiale di concentrazione in primavera-estate.

## 4.2 Discussione dei rapporti stechiometrici

Nelle tabelle 2, 3, 4 sono riportati i valori dei rapporti stechiometrici AOU/P, AOU/N, N/P e Si/P relativi alle principali masse d'acqua adriatiche (cfr paragrafo 2.1). I rapporti sono stati calcolati utilizzando le metodologie descritte nel paragrafo 3.2.2 e utilizzate da Zavatarelli et al. (1998), i cui risultati sono riportati in tabella 1.

AOU/P	<i>S.W.</i>	<i>M.L.I.W.</i>	<i>D.W.</i>
<i>S.N.A.</i>	110.0233±118.0017 (736)	/	136.1360±133.9730 (186)
<i>D.N.A.</i>	131.2769±111.7467 (237)	/	147.0453±94.4127 (160)
<i>M.A.</i>	91.8978±77.6566 (537)	95.5447±81.3620 (567)	/
<i>S.A.</i>	66.9081±59.4586 (384)	95.7316±52.9658 (976)	79.7626±19.0307 (71)

Tabella 2: rapporti tra AOU e P; i numeri tra parentesi indicano i numeri di dati utilizzati.

AOU/N	<i>S.W.</i>	<i>M.L.I.W.</i>	<i>D.W.</i>
<i>S.N.A.</i>	8.4974±23.0435 (965)	/	10.2829±23.6365 (264)
<i>D.N.A.</i>	12.5393±192313 (412)	/	14.0934±24.6068 (369)
<i>M.A.</i>	10.2175±27.1729 (736)	10.0290±26.5204 (774)	/
<i>S.A.</i>	10.3024±39.1456 (442)	5.7662±24.6837 (1031)	3.3343±0.6794 (72)

Tabella 3: come tabella 2, ma per AOU e N.

N/P	<i>S.W.</i>	<i>M.L.I.W.</i>	<i>D.W.</i>
<i>S.N.A.</i>	26.4209±21.8273 (1054)	/	21.3784±15.4255 (242)
<i>D.N.A.</i>	30.6627±35.4356 (328)	/	21.9154±16.8513 (251)
<i>M.A.</i>	21.8330±24.7746 (1078)	22.0985±24.4090 (1143)	/
<i>S.A.</i>	19.1682±19.1690 (1422)	26.5971±15.0599 (2287)	24.8644±5.1490 (121)

Tabella 4: come tabella 2, ma per N e P.

Si/P	<i>S.W.</i>	<i>M.L.I.W.</i>	<i>D.W.</i>
<i>S.N.A.</i>	52.6278±44.1483 (1049)	/	57.5520±43.3236 (249)
<i>D.N.A.</i>	45.4755±32.3608 (343)	/	59.0968±32.0636 (249)
<i>M.A.</i>	33.0127±28.5035 (1089)	33.5218±28.6791 (1157)	/
<i>S.A.</i>	32.5095±24.7711 (1614)	35.9710±19.9422 (2399)	38.1117±13.0632 (121)

Tabella 5: come tabella 2, ma per Si e P.

Come si può notare dalle tabelle i rapporti sono stati ottenuti utilizzando un numero di dati assai maggiore rispetto a quelli calcolati da Zavatarelli et al. Le deviazioni standard, calcolate per ogni rapporto, in qualche caso superano il valore medio del rapporto stesso. Questo indica una grande variabilità nei dati e nei processi fisici e biologici che governano queste proprietà. È stata anche verificata l'esistenza di una correlazione statisticamente significativa fra le coppie di valori utilizzati per il calcolo dei rapporti. In tutti i casi considerati viene riscontrata una correlazione significativa al 95%. Nel caso del *Middle Adriatic* non sono disponibili dati relativi alle profondità superiori ai 150 m, per cui non viene analizzata la *Dense Water*.

Il rapporto N:Si:P relativo al NAdSW, per quanto riguarda il vecchio dataset (tabella 1), vale 17:29:1, indice di una carenza di fosforo. Condizioni simili si possono osservare per il NAdDW, nel bacino *shallow* a nord, con un rapporto di 20:54:1. I valori di AOU/P e AOU/Si per la *Shallow Water* del S.N.A. sono 144:1 e 5:1; ora valgono rispettivamente 110:1 e 9:1. Per il vecchio dataset il rapporto AOU:N:Si:P per le *Dense Water* relative allo stesso sotto bacino vale 555:20:54:1; esso descrive la carenza di fosforo e la perdita di azoto dovuta ai processi di denitrificazione che avvengono all'interfaccia sedimento-acqua. Sempre considerando il dataset meno recente, nel caso del *Middle* e *Southern Adriatic*, il rapporto N:P relativo alle *Surface Water* è inferiore al valore standard 16:1, mentre ora valgono rispettivamente 22:1 e 19:1. I valori più vecchi sembrano indicare una carenza di azoto rispetto al fosforo.

I rapporti N:Si:P calcolati per MLIW del *Middle* e *Southern Adriatic* erano piuttosto differenti nel vecchio dataset, essendo 13:74:1 e 25:29:1, in concordanza coi valori di AOU:N:Si:P = 229:15:65:1 e 242:27:28:1, calcolati da AOU:N, AOU:Si e AOU:P.

# Conclusione

In questa tesi sono state descritte le caratteristiche fisiche e biogeochimiche del Mare Adriatico, eseguendo un confronto tra le climatologie ottenute da 2 dataset (ABCD.2 e EMODnet), costituite da dati riferibili a diversi periodi temporali. Il confronto ha messo in luce alcune differenze nelle caratteristiche biogeochimiche del Mare Adriatico. Come già citato si deve tenere conto di una maggior copertura del bacino del Mare Adriatico per quanto riguarda il dataset più recente; alcune differenze possono essere dovute a questa particolarità.

Nel sottobacino dello *Shallow Northern Adriatic* i profili invernali e autunnali di temperatura non indicano l'aumento di temperatura in funzione della profondità e inoltre la salinità indica, rispetto al passato, un aumento del valore superficiale, a causa probabilmente di un ridotto apporto fluviale di acqua dolce.

Significativo in questo bacino è la abbastanza generalizzata riduzione del valore di concentrazione dei sali nutritivi, in particolar modo del fosfato, dovuta all'implementazione europea di riduzione di questi ultimi. Nel caso dei silicati e della clorofilla-a è evidente una minor variabilità stagionale.

Nel *Deep Northern Adriatic* la temperatura superficiale risulta più bassa rispetto al passato; c'è la tendenza, e si osserva, per la primavera e l'estate di una maggiore stratificazione verticale. La salinità è caratterizzata da una maggior variabilità verticale, con bassi valori superficiali; probabilmente risente maggiormente dell'apporto fluviale rispetto allo *Shallow Northern Adriatic*. In profondità è presente una maggior concentrazione di nitrati, durante la stagione estiva. Nuovamente si riscontra una diminuzione generale dei fosfati, mentre si nota un andamento opposto per la clorofilla-a.

Per quanto riguarda il bacino del *Middle Adriatic*, la struttura verticale del profilo di temperatura autunnale indica una maggiore stratificazione. I valori medi della salinità risultano aumentati alle profondità caratteristiche dell'ingressione della MLIW nel bacino, e si può ipotizzare un cambiamento delle caratteristiche idrologiche o un maggior apporto di tale massa d'acqua. La concentrazione superficiale di nitrato è più elevata e si distingue una maggior variabilità stagionale. Contrariamente a quanto si è visto

precedentemente si nota un aumento generale dei fosfati e una diminuzione della clorofilla-a.

Nel bacino del *Southern Adriatic* non sono presenti variazioni fondamentali per quanto riguarda la temperatura, ma si può notare un aumento superficiale in primavera, estate e autunno. È presente una tendenza alla riduzione di ossigeno disciolto negli strati più profondi, in particolar modo durante l'inverno, probabilmente dovuta ad una riduzione della ventilazione. Questo bacino è caratterizzato da un aumento generale di nitrati, fosfati e silicati.

Si deve comunque osservare che alcune delle differenze fra le climatologie ottenute a partire dai due dataset riassunte qui sopra, potrebbero non essere dovute ad una effettiva variazione delle caratteristiche idrologiche e biogeochimiche del bacino Adriatico, ma alla diversa copertura spaziale che caratterizza i due data set. Il dataset EMODnet contiene infatti molti dati riferiti ad aree strettamente costiere. Al contrario tali aree risultano scarsamente rappresentate in ABCD.2.

.

## Bibliografia e sitografia

- Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F., Russo A., 1996, The Adriatic Sea General Circulation. Part I: Air–Sea Interactions and Water Mass Structure. *Journal of Physical Oceanography*.
- Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F., Russo A., 1996, The Adriatic Sea General Circulation. Part II: Baroclinic Circulation Structure. *Journal of Physical Oceanography*.
- EMODnet chemistry, Copyright 2017 - EMODnet - THE EUROPEAN MARINE OBSERVATION AND DATA NETWORK; <http://www.emodnet-chemistry.eu/welcome>
- Giani M., Djakovac T., Degobbi D., Cozzi S., Solidoro C., Fonda Umani S., 2012, Recent changes in the marine ecosystems of the northern Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 115 (2012) 1-13.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. Hill, M.N. (Ed.), *The Sea*, Vol.2, Interscience, New York, pp.26-27.
- Schlitzer, R., Ocean Data View, <https://odv.awi.de>, 2018.
- Simoncelli S., in collaborazione con sottosegretariato di EMODnet, 2018, Dati marini e crescita blu. <https://ingvambiente.wordpress.com/2018/06/06/una-banca-dati-per-salvare-il-mare/>
- Vinci M., Giorgetti A., Lipizer M., 2017, The role of EMODnet Chemistry in European challenge for Good Environmental Status. *Nat. Hazards Earth Syst.*

Sci., 17, 197–204, 2017 [www.nat-hazards-earth-syst-sci.net/17/197/2017/](http://www.nat-hazards-earth-syst-sci.net/17/197/2017/)  
doi:10.5194/nhess-17-197-2017.

- Zavatarelli M., Raicich F., Bregant D., Russo A., Artegiani A., 1997, Climatological biogeochemical characteristics of the Adriatic Sea. *Journal of Marine Systems* 18 (1998) 227-263.

# Ringraziamenti

In primo luogo ringrazio il mio relatore, Prof. Marco Zavatarelli, che mi ha costantemente supportato durante l'elaborazione e la stesura di questa tesi.

Un sentito ringraziamento anche alla mia correlatrice, Dott.ssa Simona Simoncelli, sempre disponibile nel guidarmi in ogni fase di questo percorso.

Ringrazio il Dott. Luca Giacomelli, sempre presente con la sua competenza informatica.

Inoltre ringrazio la mia famiglia, per avermi sostenuto in ogni momento e per l'incoraggiamento a perseguire i miei obiettivi attuali e futuri.