



AGENZIA NAZIONALE PER LE
NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO
SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

Misure per lo studio del ciclo del carbonio in mare e verifica della qualità dei dati

Seminario di Divisione CLIMAR – 7 febbraio 2025 ore 10:00

Elena Principato

SSPT-CLIMAR-AOC



1101 0110 1100
0101 0010 1101
0001 0110 1110
1101 0010 1101
1111 1010 0000



Indice

1. Infrastruttura ICOS
2. Misure del ciclo del carbonio e verifica dei dati
3. Conclusioni
4. Utilizzo dei dati
5. Next step

Indice

1. **Infrastruttura ICOS**
2. Misure del ciclo del carbonio e verifica dei dati
3. Conclusioni
4. Utilizzo dei dati
5. Next step

ICOS è un'infrastruttura di ricerca nata dall'idea delle comunità scientifiche europee di disporre di una rete di misurazione coerente e sostenibile che operi esattamente secondo gli stessi standard tecnici e scientifici, per consentire una ricerca di alta qualità sui cambiamenti climatici e aumentare l'usabilità dei dati della ricerca.



ICOS

● ● ●
Integrated
Carbon
Observation
System

Le stazioni delle reti nazionali operano in tre settori distinti:

- Atmosfera
- Ecosistema
- Oceano



Alcuni dati



In Italia

ICOS ITALY PARTNERS AND FUNDERS

Autonomous Province of Bolzano-
Alto Adige/Bozen-Südtirol
www.provinz.bz.it/de/default.asp

Catholic University of the Sacred
Heart of Brescia
www.unicatt.it

Council for Agricultural Research
and the Analysis of the Agrarian
Economy (CREA)
www.crea.gov.it/it

Edmund Mach Foundation
www.fmach.it

Environmental Protection Agency of
Aosta Valley (ARPA Valle d'Aosta)
www.arpa.vda.it

Euro-Mediterranean Center on
Climate Change (CMCC)
www.cmcc.it

Free University of Bozen-Bolzano
www.unibz.it

Italian National Agency for
New Technologies, Energy and
Sustainable Economic Development
(ENEA)
www.enea.it

National Research Council (CNR),
Department of Earth System
Sciences and Environmental
Technologies
www.dta.cnr.it/index.php/it

Ministry of University and Research
(MUR)
www.mur.gov.it/it

National Institute of Oceanography
and Applied Geophysics (OGS)
www.ogs.trieste.it/en

Research on Energy Systems - RSE
S.p.A
www.rse-web.it

University of Chieti-Pescara
www.unich.it

University of Genoa
www.unige.it

University of Padova
www.unipd.it/en

University of Sassari
www.uniss.it

University of Udine
www.uniud.it

University of Tuscia
www.unitus.it



Stazioni atmosferiche



Le misurazioni atmosferiche vengono solitamente effettuate in cima a torri alte, in terreni montuosi o in ambienti remoti. Queste stazioni solitamente non sono molto influenzate dai fenomeni locali, ma sono piuttosto esposte al trasporto atmosferico e ai processi che coprono aree più grandi. Pertanto, è possibile recuperare informazioni integrali sulle fonti regionali e sui pozzi di gas serra. Di conseguenza, la selezione delle stazioni consente di coprire ampie parti del continente europeo con un numero limitato di stazioni.

Stazioni ecosistemiche



La rete di stazioni ICOS Ecosystem è un'installazione di strumentazione, solitamente su una torre, che misura i flussi di gas serra, nonché componenti viventi e non viventi e driver responsabili dello scambio di gas serra, acqua ed energia tra ecosistemi e atmosfera.

È importante osservare i gas serra in una varietà di ecosistemi per sapere come reagiscono a un clima che cambia.

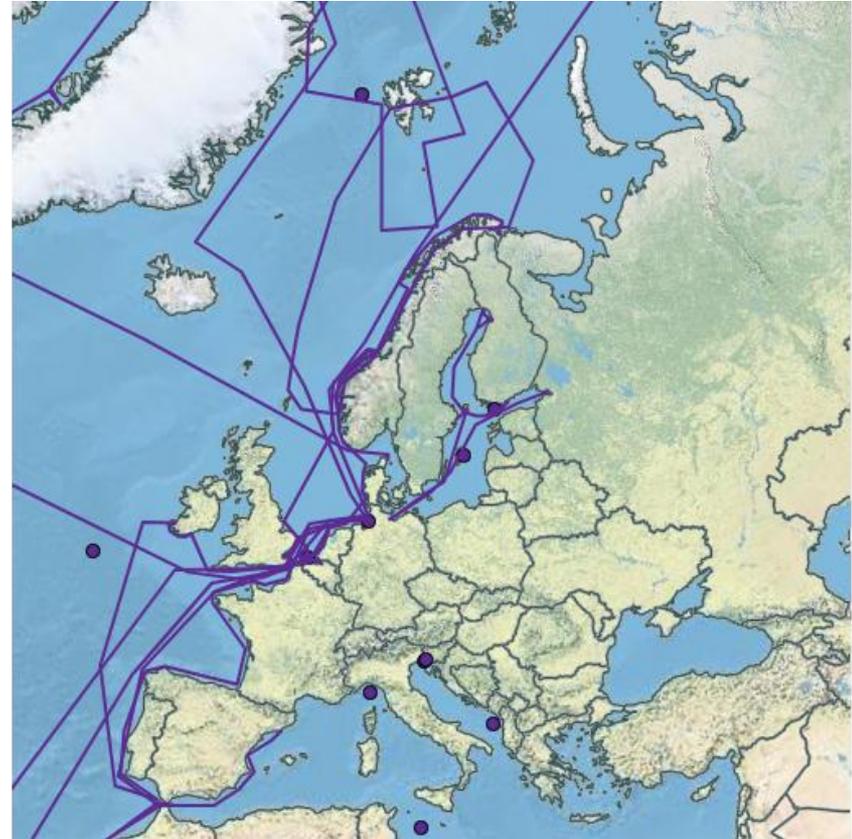
Osservazioni oceaniche



- L'oceano copre più di due terzi della superficie terrestre
- assorbe circa il 25 % delle emissioni di CO₂ di origine umana
- L'oceano profondo immagazzina circa 60 volte più CO₂ dell'atmosfera

L'oceano ha un ruolo chiave nello smorzare l'effetto di queste emissioni che influenzano il ciclo del carbonio marino e di conseguenza la vita . **Principale effetto: acidificazione degli oceani.**

- 29 stazioni in otto paesi.
- Stazioni oceaniche fisse (FOS) e navi di opportunità (SOO) dotate di strumentazione.
- Dati sottoposti a controllo di qualità da parte dell'Ocean Thematic Centre.



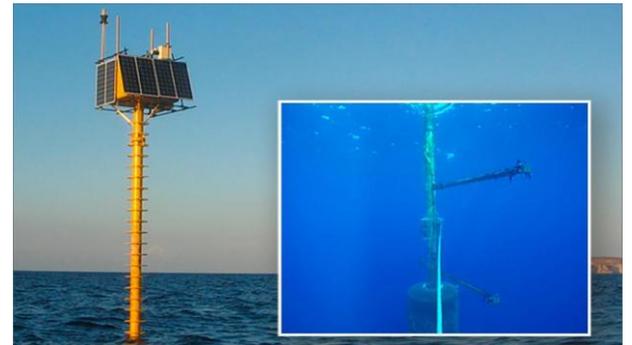
Lampedusa

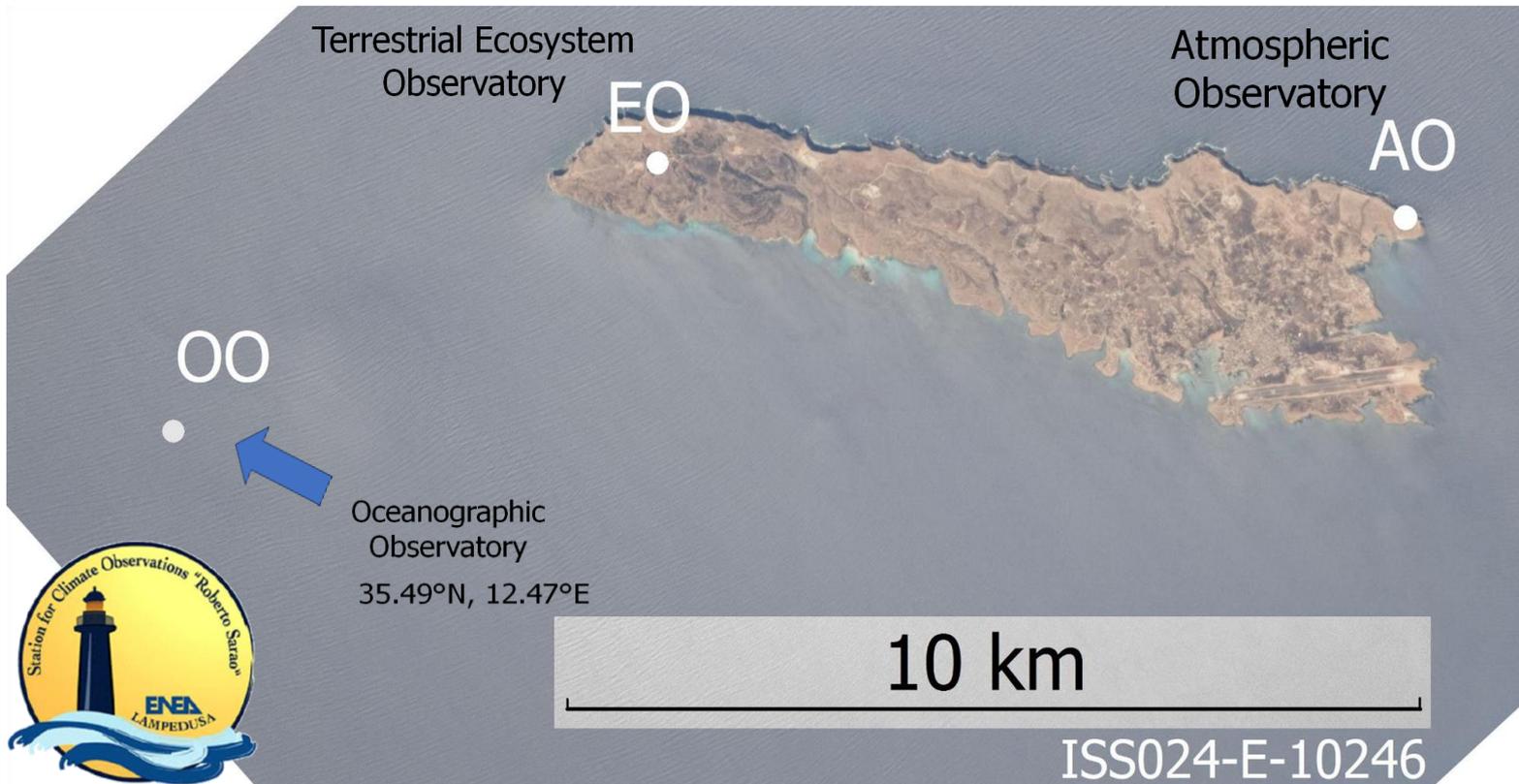
- Isola più estesa dell'arcipelago delle isole Pelagie;
- La più meridionale dell'Italia e dell'Europa;
- Le caratteristiche geografiche la rendono un buon sito per studi quali la validazione satellitare, il trasporto a lungo raggio di aerosol e gas serra, l'interazione aerosol-nubi, nonché per lo studio del bilancio radiativo e del clima regionale del Mediterraneo.



L'Osservatorio di Lampedusa è composto da

1. Un osservatorio atmosferico in funzione dal 1997, dedicato allo studio dei cambiamenti della struttura e della composizione dell'atmosfera, e al loro effetto sulla radiazione superficiale
2. Un osservatorio dell'ecosistema terrestre installato a maggio 2023, dedicato a quantificare gli scambi di CO₂ tra atmosfera ed ecosistema terrestre
3. Un osservatorio oceanografico installato nell'agosto 2015, dedicato a ricerche sull'interazione aria-mare e alla validazione dei dati satellitari





Indice

1. Infrastruttura ICOS
- 2. Misure del ciclo del carbonio e verifica dei dati**
3. Conclusioni
4. Utilizzo dei dati
5. Next step

All'inizio di ICOS non esisteva una distinzione ufficiale tra le stazioni marine;

La strategia di classificazione per l'etichettatura delle stazioni deve essere rivista in base alle variabili misurate e alla loro relazione con gli obiettivi più ampi di ICOS OTC;

Tutte le stazioni devono misurare un insieme minimo di variabili per qualificarsi come stazione di Classe 2, il che significa che misurano le variabili minime con un'accuratezza sufficiente a soddisfare gli obiettivi di ICOS



	Carbon-VOS	FOS
Class 2 (minimum required variables)	pCO ₂ (± 2 μ atm)	pCO ₂ (± 10 μ atm) Alkalinity or DIC Oxygen
Class 1 (additional variables)	Alkalinity or DIC Oxygen	Surface: Nutrients (nitrate, silicate and phosphate)

Note: This table does not contain variables that may be required for validation of measurements

Lampedusa è un sito di classe 2, ma ha misure di numerose variabili addizionali

Table 3b. Required parameters, frequency and criteria for ICOS Fixed Stations – continuous/quasi-continuous samples in open ocean and coastal waters.

Type	Parameters	Frequency open / coastal	Criteria ¹³ open / coastal	Class open / coastal
Core	pCO ₂	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 5 µatm ¹⁴	1&2
Core	Sea temperature	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 0.02 °C	1&2
Core	Sea salinity	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 0.03	1&2
Core	Dissolved oxygen	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 1%	1
Core	pH _T	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 0.01	1
Core	Pressure (depth)	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 3 dbar	1 & 2
Desirable	Atmospheric xCO ₂	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 1 µatm	
Desirable	Atmospheric pressure	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 1 µatm	
Desirable	Wind speed	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 0.01 m s ⁻¹	
Desirable	Chlorophyll	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 0.5 µg L ⁻¹	
Desirable	Nitrate (NO ₃), phosphate (PO ₄), silicate (Si(OH) ₄)	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 10%	
Desirable	Atmospheric temperature	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹		
Desirable	CH ₄	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 1% of atm. saturation	
Desirable	N ₂ O	> 1 day ⁻¹ / > 3 day ⁻¹	± 1% of atm. saturation	
Desirable	CDOM	- / > 3 day ⁻¹	± 0.01 m ⁻¹	
Desirable	Irradiance	- / > 3 day ⁻¹		
Desirable	PAR	- / > 3 day ⁻¹		

Abbreviations: CDOM=Chromophoric Dissolved Organic Matter; PAR=Photosynthetically Active Radiation.

¹² Metadata description document, reference under development.

¹³ The numbers refers to accuracy of measurements.

ICOS deve fornire dati scientifici armonizzati e ad alta precisione sul ciclo del carbonio, sul bilancio dei gas serra e sulle loro perturbazioni.

Per quanto riguarda il ciclo del carbonio, ciò porta a due obiettivi centrali per le osservazioni:

- Quantificare i flussi di CO₂ aria-mare
- Valutare la variabilità e i fattori determinanti

Le limitazioni delle capacità di misurazione del pCO₂ oceanico presso le stazioni oceaniche fisse impediscono di determinare i flussi con l'accuratezza desiderata per i bilanci del carbonio su larga scala.

- Il sensore **SeaFET** utilizza la tecnologia **ion-sensitive field-effect transistor (ISFET)**
- Misura il pH in ambienti marini sino a 50 metri di profondità.
- Il sensore memorizza i dati e ha un pacco batteria interno in modo che possa funzionare autonomamente per un lungo periodo distribuzione.



- Il sensore **PRO- Oceanus**
- Membrana semipermeabile per gas disciolti
- NDIR – sensore ad infrarosso

$$\ln \frac{I_1}{I_2} = n_{CO_2} l \sigma$$



CO₂-Pro CV

User's Manual



Pro-Oceanus Systems Inc.
80 Pleasant Street, Bridgewater
Nova Scotia, CANADA, B4V 1N1
Phone: (902) 530-3550
Fax: (902) 530-3551
www.pro-oceanus.com

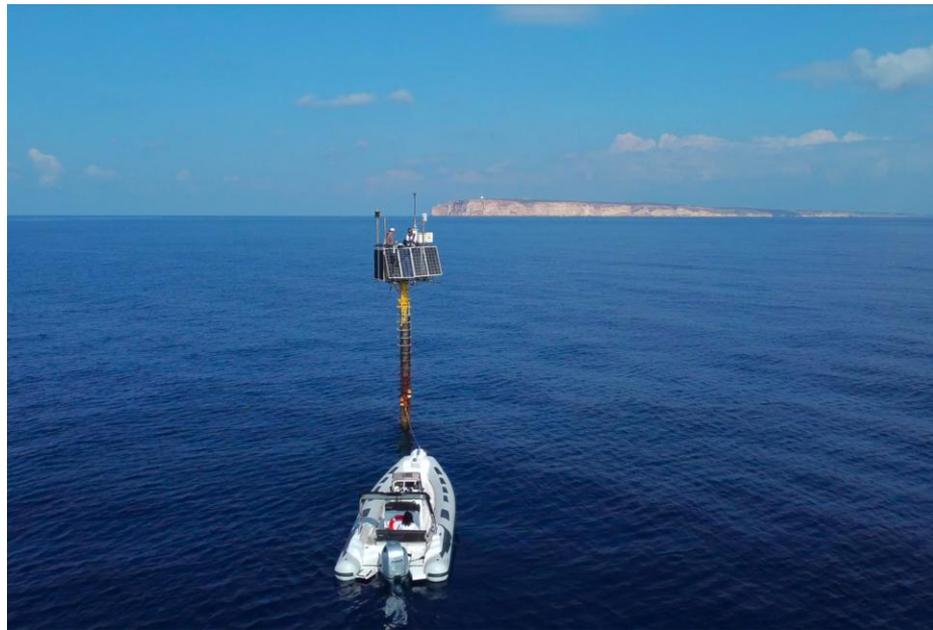
- L'aumento di CO_2 atmosferica porta a un incremento della CO_2 disciolta negli oceani, causando un calo del pH e contribuendo al fenomeno dell'acidificazione degli oceani;
- la pCO_2 è importante per comprendere gli scambi di CO_2 tra l'atmosfera e l'acqua di mare;
- I protocolli per la verifica delle misure di pressione parziale di CO_2 in mare richiedono campionamenti periodici e la caratterizzazione della distribuzione delle specie carbonatiche, attraverso una misura indipendente di due variabili tra pH, alcalinità e pCO_2 . Nel nostro caso per la verifica di pCO_2 misuriamo, sui campioni discreti:
 - pH
 - alcalinità (capacità dell'acqua di resistere a variazioni di pH in presenza di acidi)

La tecnica implementata in collaborazione con l'Università di Firenze prevede l'applicazione di un metodo di titolazione per la misura dell'alcalinità.

Le fasi di campionamento si articolano nelle seguenti fasi:

- 1) Raccolta campione di acqua
- 2) Conservazione del campione
- 3) Analisi del campione in laboratorio
- 4) Confronto con dati dei sensori della boa

1) Raccolta campione di acqua



2) Conservazione del campione:

il metodo ufficialmente accettato per la conservazione del campione prevede l'aggiunta di una soluzione di cloruro mercurico (HgCl_2) per interrompere l'attività biologica che potrebbe alterare la distribuzione del carbonio nel contenitore del campione prima dell'analisi.

Si raccomanda l'uso di bottiglie in vetro borosilicato di alta qualità sia per la conservazione temporanea che a lungo termine.

Le bottiglie devono essere sigillate con tappi in vetro smerigliato ingrassati e fissati con un sistema di chiusura positivo.





PROBLEMATICHE:

- L'uso di HgCl_2 presenta lo svantaggio principale dello smaltimento dei residui della titolazione, infatti i rifiuti non possono essere dispersi nell'ambiente a causa della loro elevata tossicità.
- L'alcalinità in un campione di acqua di mare può essere alterata dalla dissoluzione di particelle carbonatiche o dall'attività biologica; le particelle solide e le cellule dai campioni vengono rimossi mediante filtrazione con filtri in policarbonato a porosità di $0,2 \mu\text{m}$.
- Il vetro borosilicato può alterare l'equilibrio ionico dell'acqua di mare attraverso la dissoluzione di ioni di Na o Ca, modificando la TA del campione; per questo motivo, occorre verificare la conservazione in bottiglie di plastica.

3) Analisi del campione in laboratorio:

Misurazioni altamente accurate e riproducibili dell'alcalinità totale (TA) vengono effettuate con il procedimento di titolazione di Gran;

Sono necessarie per:

- una valida convalida delle misurazioni continue di pCO₂ ottenute tramite sensori;
- calcolare i parametri legati al sistema del carbonato nell'acqua di mare;



4) Confronto dati sensori boa

18 campioni di acqua tra gennaio 2022 a ottobre 2024 di cui:

- 9 boa zona A AMPIP
- 9 boa ENEA – profondità sensore pCO₂

L'alcalinità è stata combinata con le misurazioni di temperatura, salinità e pH per calcolare pCO₂, oce.

Per il calcolo è stato utilizzato il pacchetto CO₂SYS (Pelletier et al., 2007), che è stato testato da Orr et al. (2015).

FASI DELLA TITOLAZIONE:

1) Preparazione del campione:

Si prende un campione d'acqua (es. acqua marina) e lo si sottopone a titolazione. Il pH iniziale viene misurato.

2) Aggiunta dell'acido:

Si aggiunge gradualmente un acido forte (es. cloruro di idrogeno, HCl) al campione.

Durante la titolazione, si monitora il pH della soluzione.

3) Registrazione dei dati:

Si raccolgono i valori di pH e il volume di acido aggiunto.

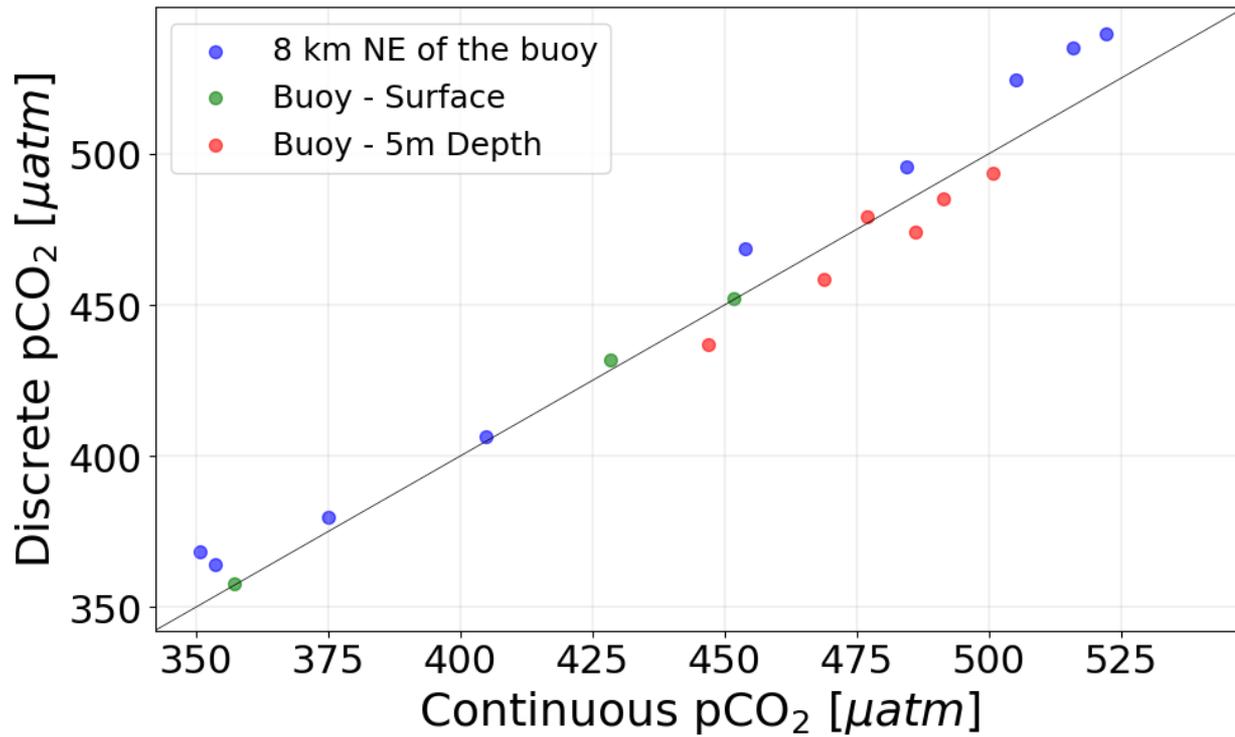
4) Analisi dei dati con funzioni di Gran



La titolazione di Gran si basa sull'aggiunta di un acido forte ad un campione d'acqua e sul monitoraggio del cambiamento di pH per calcolare l'alcalinità seguendo la procedura descritta da Dickson et al. (2007).

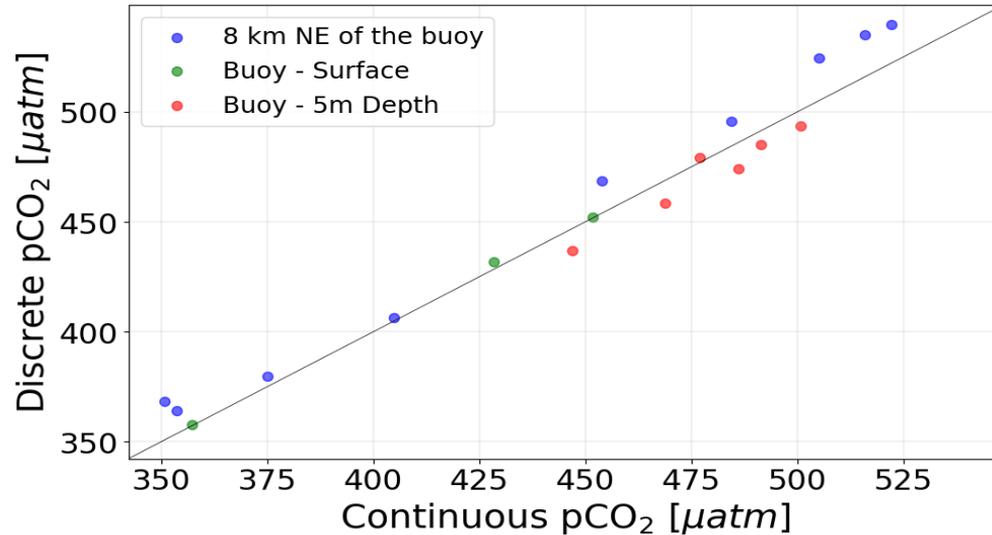
Il metodo utilizza una serie di equazioni matematiche (note come funzioni di Gran) per estrapolare i dati raccolti e determinare i punti di equivalenza della titolazione, anche in presenza di sistemi chimici complessi.



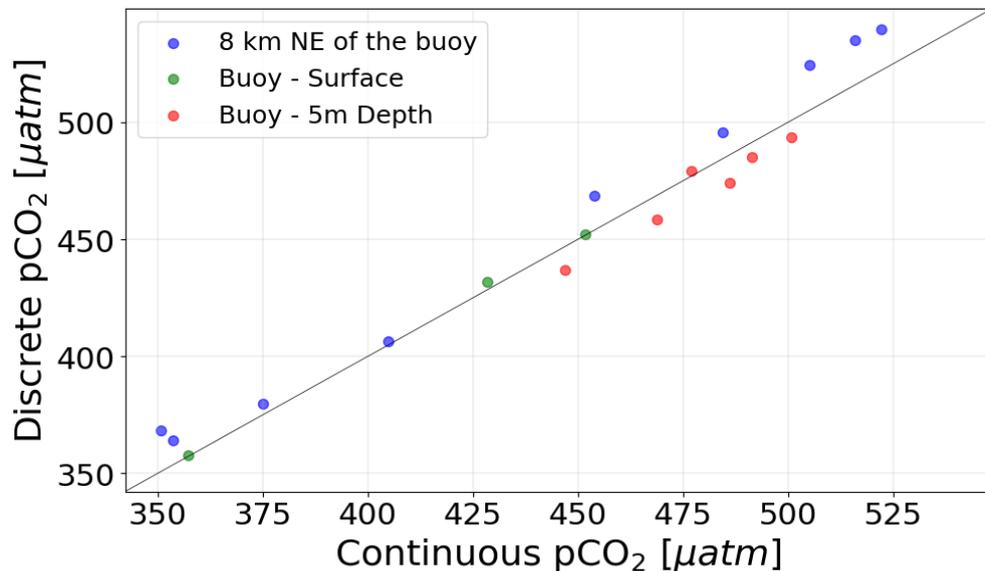


La Figura mostra lo scatterplot tra i valori di pCO₂, oce derivati dalle misurazioni di alcalinità e le osservazioni continue dirette in situ di pCO₂, oce effettuate presso la boa.

Pecci et al. 2025



- È stato riscontrato un accordo generalmente molto buono, con un'accuratezza relativamente minore nei casi in cui l'acqua marina è stata campionata lontano dalla boa;
- La profondità di campionamento sembra avere un impatto limitato;

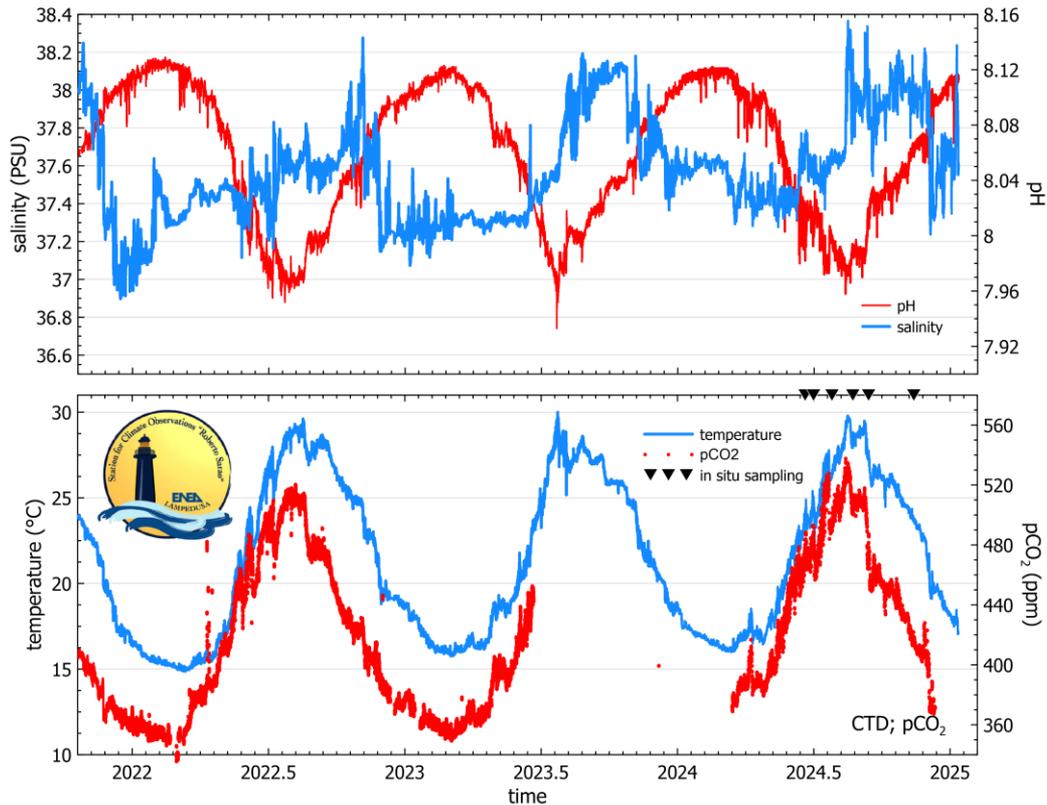


Le misurazioni di pCO₂, oce possano essere utilizzate in modo affidabile per l'intero periodo di indagine per calcolare il flusso aria-mare e che non ci siano stati significativi scostamenti o degradi nella qualità delle misurazioni.

Indice

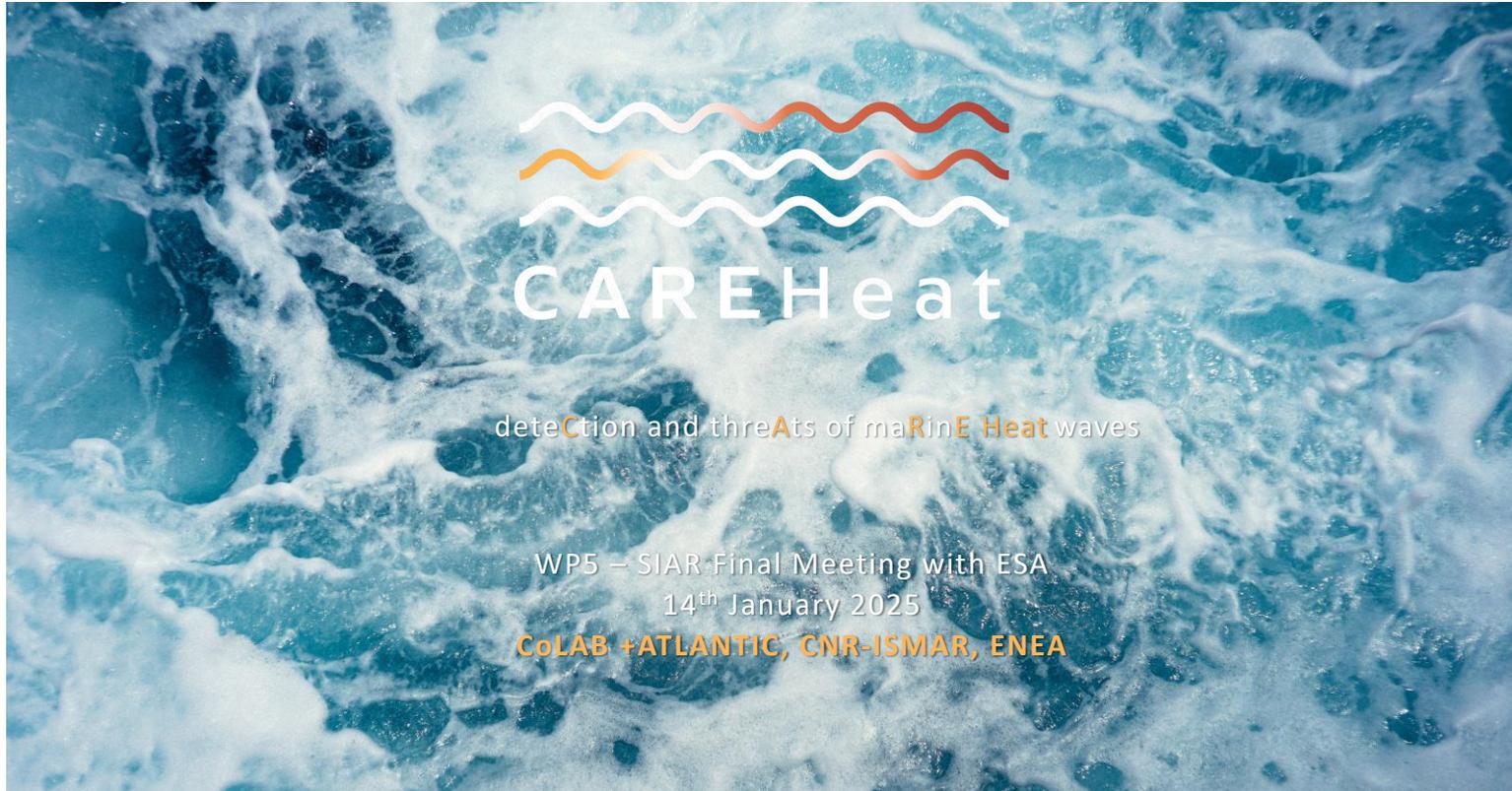
1. Infrastruttura ICOS
2. Misure del ciclo del carbonio e verifica dei dati
- 3. Conclusioni**
4. Utilizzo dei dati
5. Next step

- L'effetto dell'ondata di calore è evidente a Lampedusa. In particolare, le temperature invernali durante la primavera boreale del 2023 erano significativamente più alte rispetto a quelle registrate nell'inverno 2021-2022;
- L'ondata di calore marino non è stata un evento locale. Come descritto da Marullo et al. (2023), che ne hanno documentato l'inizio e l'evoluzione, ha coinvolto la maggior parte del Mediterraneo, in particolare i bacini centrale e occidentale;
- l'aumento eccezionale della temperatura superficiale del mare era strettamente legato a persistenti anomalie anticicloniche sull'Europa centro-occidentale, associate a condizioni meteorologiche favorevoli;
- È stato trovato un ottimo accordo tra i valori di $p\text{CO}_{2,\text{oce}}$ derivati dai campioni e quelli delle misurazioni continue in situ, suggerendo che il sensore di $p\text{CO}_{2,\text{oce}}$ in situ non ha subito derive significative durante il periodo di indagine.



Indice

1. Infrastruttura ICOS
2. Misure del ciclo del carbonio e verifica dei dati
3. Conclusioni
- 4. Utilizzo dei dati**
5. Next step



Il progetto CAREHeat è incentrato sulle metodologie e la comprensione dei processi relativi agli eventi estremi marini, in particolare le ondate di calore marine (MHW), periodi prolungati di temperature marine calde anomale che possono avere impatti sostanziali sugli ecosistemi e sui servizi marini. La loro controparte fredda è rappresentata dalle stagioni marine fredde (MCS).



OBIETTIVI: sviluppare modelli di previsione per la valutazione dell'impatto biologico, in risposta al l'insorgenza di MHW

- Sostenere azioni efficaci volte a monitorare, ripristinare e preservare la salute degli oceani;
- Considerare i casi d'uso della valutazione di impatto come componenti potenziali di un gemello digitale del l'oceano;
- Trasferire i risultati in informazioni utilizzabili e in sistemi di supporto operativo/decisionale migliorati;
- I casi d'uso devono essere specifici per specie e riguardare diversi livelli trofici e domini geografici;
- Coinvolgere i primi utilizzatori di diversi settori per convalidare l'utilità dei risultati Pesca, acquacoltura e zone marine protette.



Lo studio ha come obiettivo valutare in che modo SST e MHWs influenzano la crescita di specie chiavi quali

- *Calonectris diomedea*
- *Carcharhinus plumbeus*
- *Caretta caretta*
- *Paracentrotus lividus*
- *Astroides calycularis*



AREA MARINA PROTETTA
ISOLE PELAGIE



Data availability

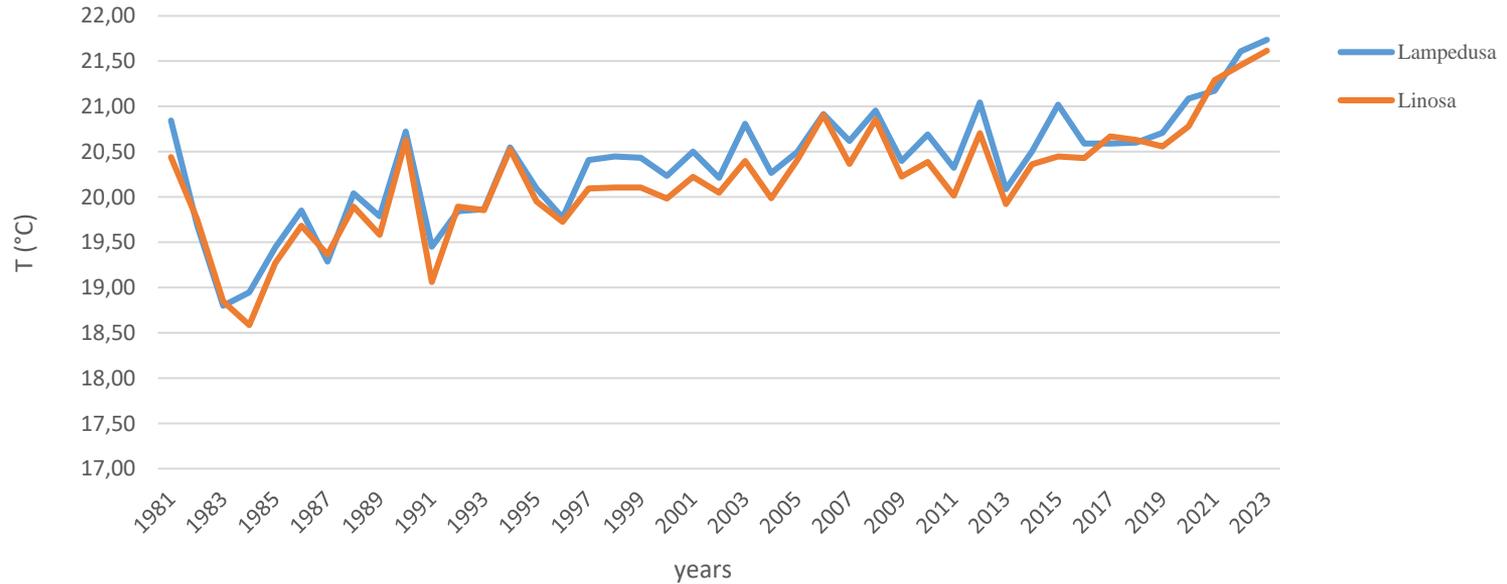
- Survey in an Italian MPA
- Data exchange agreements with:
 - Area Marina Protetta Isole Pelagie
 - Riserva Naturale Orientata Isola di Lampedusa/Legambiente
 - Berta Maria and Ornis Italica

Available data:

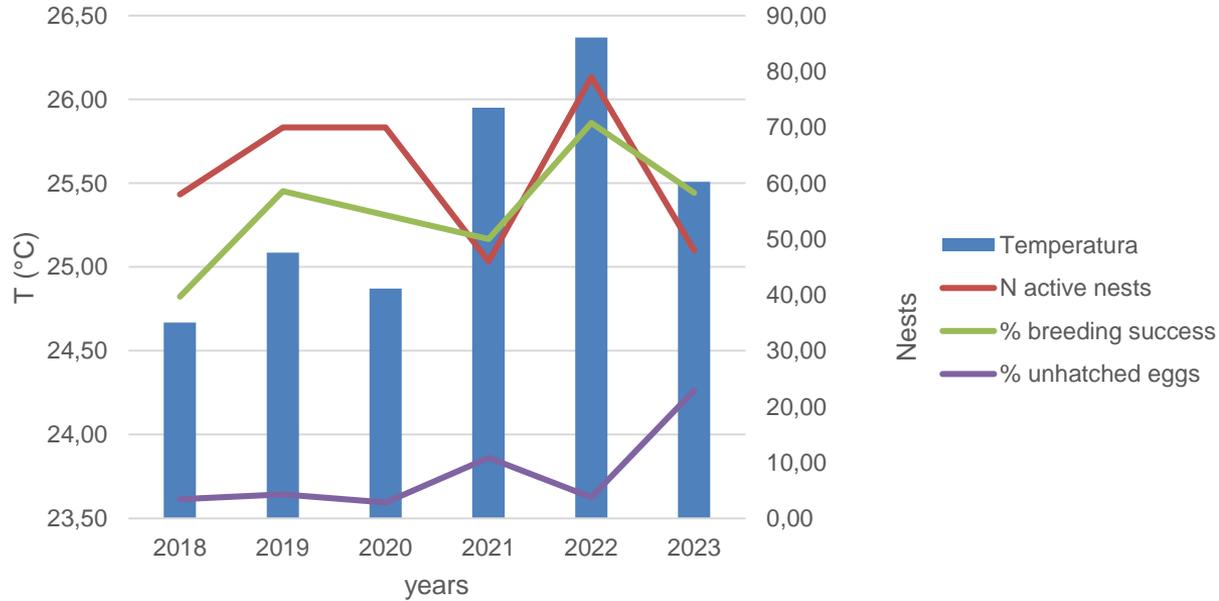
Caretta Caretta nesting data for Lampedusa (2006-2023) and Linosa (2018-2023)

Shearwater nesting data for Lampione and Linosa (2018-2023)

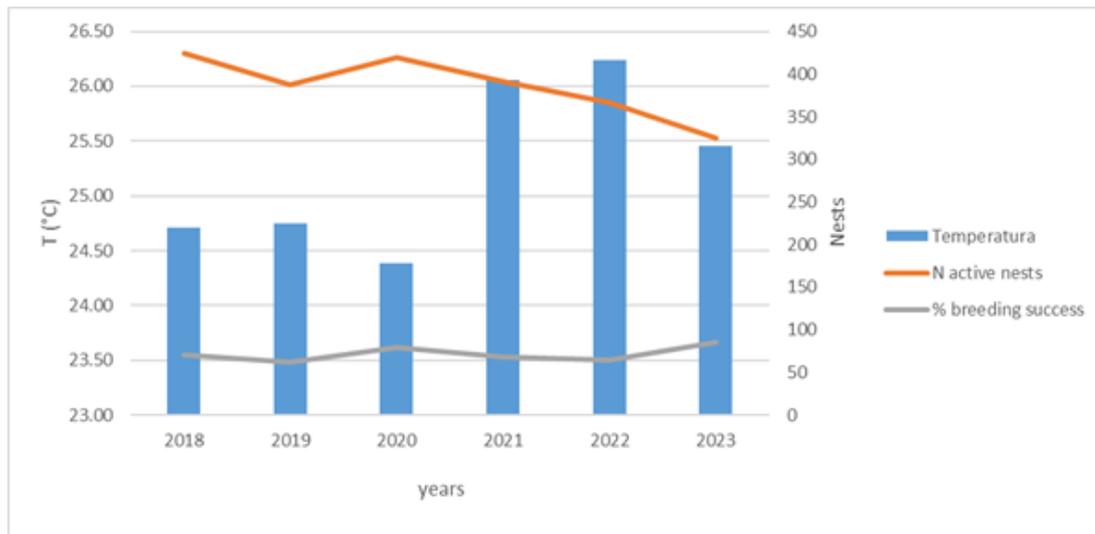




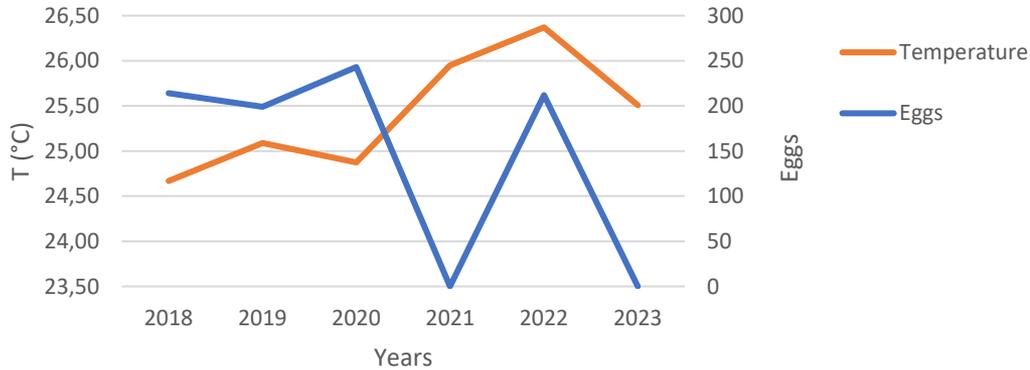
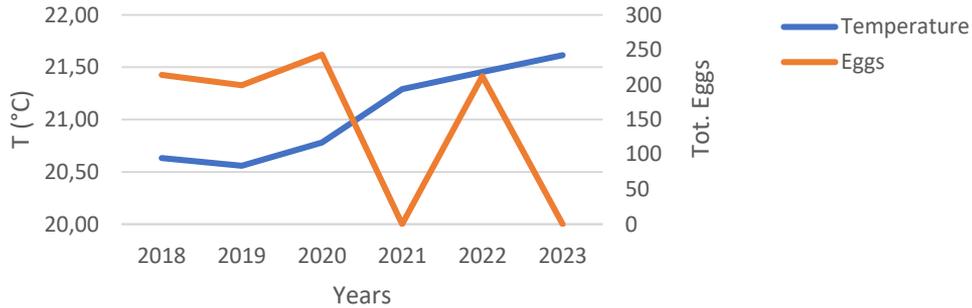
Calonectris diomedea – Lampione



Calonectris diomedea – Linosa

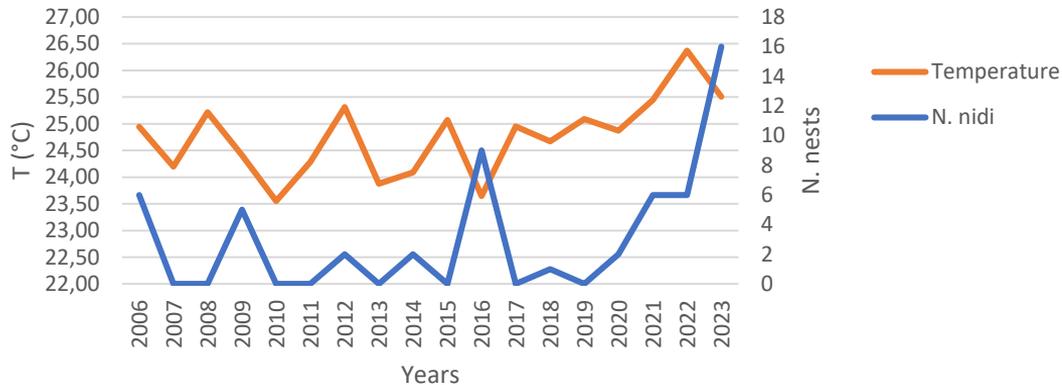
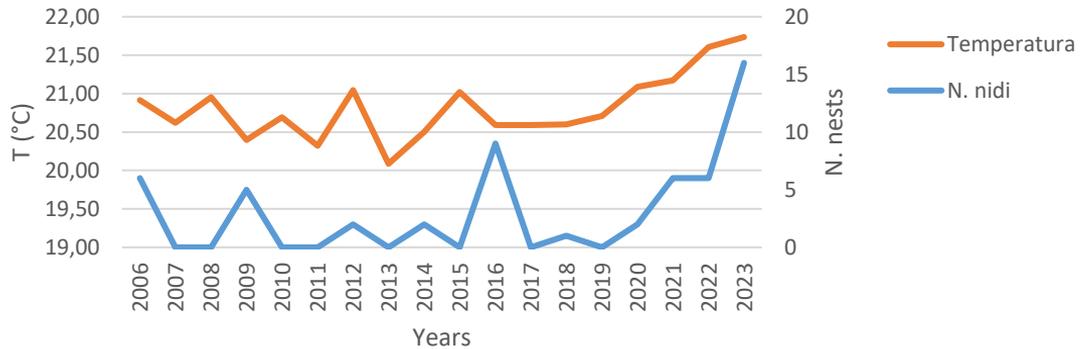


Caretta caretta - Linosa



AREA MARINA PROTETTA
ISOLE PELAGIE

Caretta caretta - Lampedusa



AREA MARINA PROTETTA
ISOLE PELAGIE



AREA MARINA PROTETTA
ISOLE PELAGIE



Per le altre specie

- *Carcharhinus plumbeus*
- *Paracentrotus lividus*
- *Astroides calycularis*

Indice

1. Infrastruttura ICOS
2. Misure del ciclo del carbonio e verifica dei dati
3. Utilizzo dei dati
4. Conclusioni
5. **Next step**

Wepal-Quasimeme Workshop on Quality Assurance for inorganic carbon system measurements in context of ocean acidification monitoring



Wepal-Quasimeme Workshop on Quality Assurance for inorganic carbon system measurements in context of ocean acidification monitoring

18 - 20 March 2025

National Oceanography Centre (NOC), Southampton, United Kingdom

Grazie
per l'attenzione

elena.principato@enea.it



1101 0110 1100
0101 0010 1101
0001 0110 1110
1101 0010 1101
1111 1010 0000

