

**ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ**

**Analisi SPME-HS/GC-MS di campioni  
della fioritura di *Ostreopsis ovata* del 2005 (Genova)**

Giuseppe Salvatore (a), Claudio Grillo (b),  
Daniela Mattei (a), Milena Bruno (a)

*(a) Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria,  
Istituto Superiore di Sanità, Roma*

*(b) Dipartimento provinciale di La Spezia, ARPA Liguria, La Spezia*

ISSN 1123-3117

**Rapporti ISTISAN**

**06/9**

Istituto Superiore di Sanità

**Analisi SPME-HS/GC-MS di campioni della fioritura di *Ostreopsis ovata* del 2005 (Genova).**

Giuseppe Salvatore, Claudio Grillo, Daniela Mattei, Milena Bruno

2006, 43 p. Rapporti ISTISAN 06/9

L'aumento mondiale dell'eutrofizzazione e del *global warming* ha fatto sì che vaste aree marine temperate a carattere oligotrofico col tempo siano diventate idonee ad ospitare specie tipiche di ambienti tropicali, nutrizionalmente esigenti. Le cisti algali trasportate con le grandi correnti oceaniche e i cargo attecchiscono in ambienti nuovi, ora favorevoli per temperatura e nutrienti, causando fioriture spesso estese. Specie tossiche così trasportate hanno interessato, negli ultimi anni, le coste di vari paesi mediterranei, tra cui l'Italia. Episodi di fioriture estive della specie marina *Ostreopsis ovata*, accompagnati da aerosol tossici per bagnanti e turisti presenti sulle rive sono stati recentemente segnalati in diverse Regioni, ponendo il problema della prevenzione e della gestione dei rischi derivati. L'individuazione e identificazione delle tossine presenti negli aerosol è stata tentata su dei campioni provenienti dalla fioritura di *O. ovata* segnalata in Liguria nell'estate 2005. Gli esami, compiuti con *Solid Phase MicroExtraction - HeadSpace / Gas Chromatography - Mass Spectrometry* (SPME-HS/GC-MS), hanno rivelato la presenza di numerosi composti organici, la cui natura e valenza tossica andrà indagata con ulteriori studi.

*Parole chiave:* SPME-HS/GC-MS, *Ostreopsis*, Tossine algali

Istituto Superiore di Sanità

**SPME-HS/GC-MS analyses of *Ostreopsis ovata* bloom in 2005 (Genoa, Italy).**

Giuseppe Salvatore, Claudio Grillo, Daniela Mattei, Milena Bruno

2006, 43 p. Rapporti ISTISAN 06/9 (in Italian)

The worldwide increase of eutrophication and global warming has caused wide temperate and oligotrophic sea districts, becoming able in time to host tropical species, even with high food demanding. The algal cysts transferred via cargo or in the great oceanic streams, germinate in new environments now favourable for temperature and nutrients, often causing extended blooms. Toxic species so transferred interested, in these last years, the coasts of several Mediterranean Countries, among which Italy. Summer blooms of the marine species *Ostreopsis ovata* followed by aerosols toxic for tourists and bathers standing on the shore have been recently noticed in several Regions, pointing out the problems of prevention and risk managing. The identification of toxins in aerosols was attempted in some samples coming from the *O. ovata* bloom detected in Liguria Region in summer 2005. The analyses with *Solid Phase MicroExtraction - HeadSpace / Gas Chromatography - Mass Spectrometry* (SPME-HS/GC-MS) revealed the presence of several organic compounds, whose structure and toxic value will be investigated in more extensive studies.

*Key words:* SPME-HS/GC-MS, *Ostreopsis*, Algal toxins

Per informazioni su questo documento scrivere a: [pino@iss.it](mailto:pino@iss.it); [mbruno@iss.it](mailto:mbruno@iss.it).

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: [www.iss.it](http://www.iss.it).

---

Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*  
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Paola De Castro, Sara Modigliani e Sandra Salinetti*  
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

© Istituto Superiore di Sanità 2006

# INDICE

|                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tossine di alghe marine</b> .....                                                                                                                     | 1  |
| Introduzione.....                                                                                                                                        | 1  |
| Tossine PSP, DSP, NSP e ASP.....                                                                                                                         | 2  |
| Tossine CFP.....                                                                                                                                         | 4  |
| Tossine del genere <i>Ostreopsis</i> e fioriture in Italia.....                                                                                          | 6  |
| <br><b>Studio sperimentale con gascromatografia-spettrometria di massa<br/>in spazio di testa e microestrazione in fase solida (SPME-HS/GC-MS)</b> ..... | 11 |
| Modalità del campionamento e descrizione dei campioni .....                                                                                              | 11 |
| Materiali e metodo per la SPME-HS/GC-MS.....                                                                                                             | 13 |
| Risultati.....                                                                                                                                           | 14 |
| Analisi morfologica delle macroalghe .....                                                                                                               | 14 |
| Raccolta degli spettri di massa e delle intensità relative dei rapporti m/z.....                                                                         | 14 |
| Osservazioni e ipotesi di approfondimento.....                                                                                                           | 19 |
| <br><b>Bibliografia</b> .....                                                                                                                            | 21 |
| <br><b>Appendice A</b>                                                                                                                                   |    |
| Spettri di massa e bollettini relativi alle sostanze ritrovate nei tre campioni .....                                                                    | 25 |



# TOSSINE DI ALGHE MARINE

## Introduzione

Nelle zone marine costiere, la cospicua presenza di organismi fitoplanctonici può rappresentare un rischio sia per la fauna ittica che per l'uomo. Alcuni di questi organismi producono tossine che possono raggiungere concentrazioni particolarmente elevate in occasione di fioriture (*algal bloom*).

Varie specie di microalghe sono state responsabili di ingenti morie di pesci, invertebrati e altri organismi acquatici in tutto il mondo (1, 2); la loro attività ittiotossica si espleta causando danni istochimici e istologici soprattutto a carico dei tessuti branchiali ed epatici.

Anche per l'uomo, le microalghe, a causa delle tossine prodotte, possono risultare dannose e dar luogo a sindromi caratterizzate da una sintomatologia peculiare.

Attualmente il problema delle alghe tossiche marine potrebbe assumere connotazioni preoccupanti, sia per il crescente numero delle specie riconosciute produttrici di tossine sia per l'aumento del numero e della consistenza delle fioriture, fenomeno dovuto da un lato all'aumento dell'eutrofizzazione delle aree costiere e dall'altro alla progressiva diffusione e colonizzazione di nuove aree geografiche da parte di specie tossiche (es. attraverso l'acqua di zavorra trasportata dalle navi da carico) (3).

Le fioriture algali marine sono note fin dall'antichità (4, 5) e, nei mari italiani, i primi fenomeni significativi di fioriture algali risalgono al 1975 (mare Adriatico); da allora se ne sono verificati altri, tra cui quello storico del 1984, con una ingente fioritura di *Gymnodinium* sp. sempre nel mare Adriatico. Successivamente il fenomeno ha iniziato a diffondersi anche altre zone costiere.

Le fioriture a seconda degli effetti prodotti possono essere distinte in 4 gruppi:

- 1) fioriture che provocano una colorazione dell'acqua per l'elevato numero di organismi e che, per condizioni di ipo/anossia, possono danneggiare la fauna ittica e/o bentonica. Sono dovute a ceppi di *Noctiluca scintillans* (Dinoflagellati) e *Skeletonema costatum* (Diatomee);
- 2) fioriture di specie che producono potenti tossine che si accumulano nella rete trofica e che possono arrivare fino all'uomo. Si tratta per lo più di ceppi di *Alexandrium*, *Gymnodinium* e *Dinophysis* (Dinoflagellati) e di *Nitzschia* e *Pseudonitzschia* (Diatomee);
- 3) fioriture di ceppi produttori di ittiotossine dannose per pesci e invertebrati. Esempi di queste specie sono: *Alexandrium tamarense*, *Gyrodinium aureolum*, *Chaetoceros convolutus*, *Nodularia spumigena*, *Chattonella antiqua*;
- 4) fioriture di specie produttrici di tossine che vengono trasportate nell'aerosol dall'area di fioritura fino alla costa (es. *Gymnodinium breve*).

Il ruolo delle tossine non è ancora del tutto chiarito, anche se a riguardo sono state formulate diverse ipotesi; come quella di essere regolatori metabolici (6), metaboliti associati a cloroplasti (7) o di costituire un meccanismo di difesa nei confronti di specie non produttrici, competitori (8-10).

Le tossine dannose per l'uomo più frequentemente riscontrate nelle acque marine possono essere distinte in 4 gruppi (11):

- 1) paralitiche (*Paralytic Shellfish Poisoning*, PSP);
- 2) diarroiche (*Diarrhetic Shellfish Poisoning*, DSP);
- 3) neurotossiche (*Neurologic Shellfish Poisoning*, NSP);
- 4) amnesiche (*Amnesic Shellfish Poisoning*, ASP).

Tra i Dinoflagellati produttori di tossine, in particolare si tratterà il genere *Ostreopsis*, responsabile insieme ad altri generi della ciguatera, causata da tossine CFP (*Ciguatera Fish Poisoning*), e associato alle fioriture algali segnalate nel litorale genovese nell'estate del 2005.

## Tossine PSP, DSP, NSP e ASP

I quattro principali gruppi di tossine marine provocano sindromi caratteristiche:

### 1. PSP

Sindrome causata da più di 20 tossine diverse tra cui saxitossina, neosaxitossina, tetrodotossina, gonyautossina.

La saxitossina, capostipite del gruppo PSP, è una tossina idrosolubile, di natura basica derivante da un nucleo purinico (Figura 1).

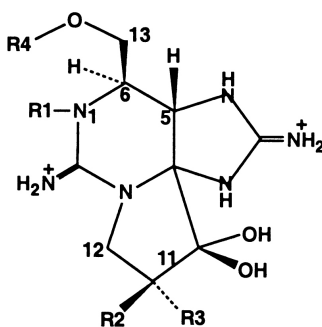


Figura 1. Struttura della saxitossina

Espliega la sua azione tossica legandosi ai recettori esterni dei canali per il sodio bloccando il flusso dello ione nelle cellule nervose e muscolari.

I ceppi tossici responsabili della PSP appartengono al genere *Alexandrium* (ex *Gonyaulax*) tra i Dinoflagellati, responsabile della produzione delle cosiddette “maree rosse” e ai generi *Moraxella* e *Bacillus* tra i Batteri.

L'intossicazione si manifesta a seguito dell'ingestione di molluschi filtratori, gasteropodi, cefalopodi, crostacei e pesci planctofagi che hanno accumulato nei loro tessuti organismi produttori di tossine PSP.

Il limite, in Italia, per le tossine PSP è di 80 µg/100 g di mollusco edule (D.Lvo n. 530/1992).

La sintomatologia varia a seconda delle dosi ingerite e dal pattern di tossine presenti nell'alimento contaminato. In generale, i sintomi possono essere di tipo gastrointestinale (nausea, vomito, diarrea, dolori addominali) e di tipo neurologico (formicolio alle estremità degli arti, perdita dell'equilibrio). Il trattamento è di tipo sintomatico.

La PSP è tra le sindromi quella che provoca più casi di morte e perciò tra le più pericolose.

### 2. DSP

Sindrome provocata da tossine liposolubili appartenenti a 3 categorie strutturali: 1) tossine acide, che comprendono l'acido ocadaico (OA) e derivati (DTX), diarroiche (Figura 2); 2) tossine neutre, tra cui le pectenotossine (PTX), epatotossiche; 3) yessotossine (YTX).

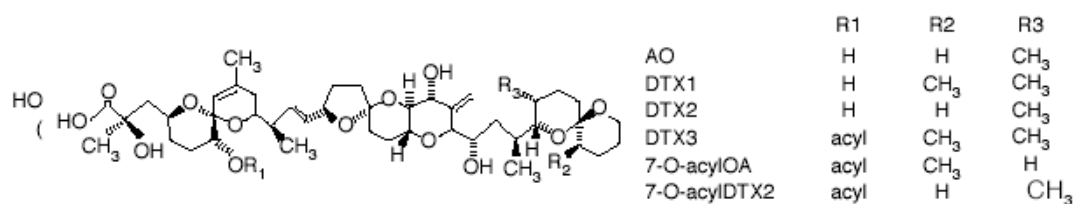


Figura 2. Struttura dei composti della famiglia DSP

L'acido ocadaico, rappresentante principale delle tossine diarroiche, è in grado di inibire le proteinfosfatasi a livello cellulare, con conseguente alterazione dei meccanismi di fosforilazione/defosforilazione. In particolare, l'effetto diarroico è dovuto all'alterazione del processo di fosforilazione che controlla la secrezione di sodio dalle cellule gastrointestinali e alla stimolazione diretta della muscolatura liscia intestinale da parte dell'acido ocadaico.

I ceppi tossici responsabili della DSP appartengono principalmente ai generi *Dinophysis* e *Prorocentrum* (Dinoflagellati).

Anche per questa sindrome, l'intossicazione si manifesta a seguito del consumo di molluschi filtratori contaminati. Il limite fissato per l'OA, DTX1 e PTX1 è di 160 µg/kg di mollusco edule e di 1 mg/kg per YTX, sulla base di una decisione della Commissione Europea (15.03.2002) che fissa le norme specifiche per l'attuazione della Dir. 91/492/CE.

I sintomi che si manifestano sono di carattere gastrointestinale e consistono in nausea, vomito, diarrea, febbre e cefalea. Non si conoscono, ad oggi, casi di morte per DSP.

Il trattamento è di tipo sintomatico.

### 3. NSP

Sindrome causata da tossine note con il nome di brevetossine. Si tratta di polieterei ciclici liposolubili neurotossici (Figura 3) che, a causa della loro azione depolarizzante, causano l'apertura dei canali per il sodio e il conseguente flusso dello ione all'interno delle cellule. I ceppi responsabili della NSP appartengono alla specie *Ptychodiscus brevis*, ex *Gymnodinium breve* (Diatomee).

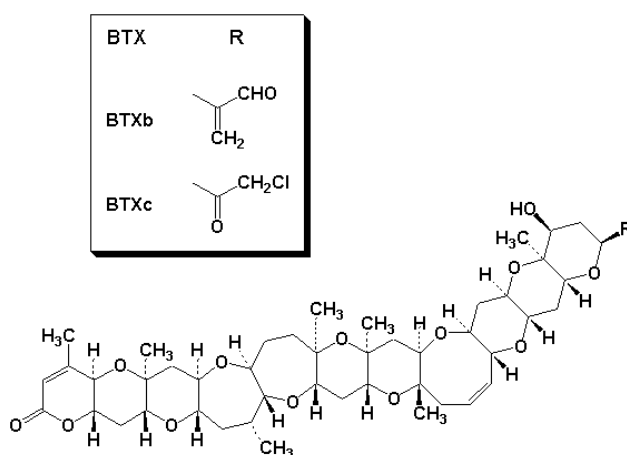


Figura 3. Struttura delle brevetossine

Il rischio per l'uomo deriva oltre che dall'ingestione di cibo contaminato anche dall'inalazione di aerosol contenente frammenti di cellule. In Italia, il rischio NSP è talmente limitato da non essere stati fissati limiti per il consumo di molluschi contaminati con tossine NSP.

I sintomi principali consistono in sensazione di paralisi alla bocca e alle dita, atassia, rallentamento del battito cardiaco e diarrea. Il trattamento è sintomatico.

#### 4. ASP

Sindrome causata dall'acido domoico, un aminoacido idrosolubile raro (Figura 4).

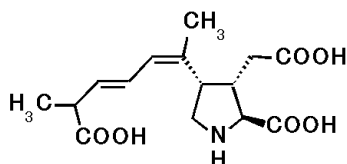


Figura 4. Struttura dell'acido domoico

Le proprietà neurotossiche dell'acido domoico sono dovute alla sua azione espletata a livello dei recettori degli aminoacidi eccitatori (acido glutammico e aspartato) e della trasmissione sinaptica.

I ceppi responsabili della ASP appartengono ai generi *Nitzschia* e *Pseudonitzschia* (Diatomee). L'intossicazione, anche in questo caso, deriva dall'ingestione di molluschi filtratori. In Italia, il livello di tollerabilità per l'acido domoico è di 20 µg/g di mollusco edule.

I sintomi possono essere di tipo gastrointestinale (diarrea, vomito e dolori addominali) e/o neurologico (confusione, perdita temporanea della memoria, disorientamento fino a coma e morte nei casi più gravi, tutti casi verificatisi in persone anziane).

Anche per questa sindrome il trattamento è solo sintomatico.

## Tossine CFP

Un'attenzione particolare va rivolta alla ciguatera, intossicazione tipica delle regioni tropicali e subtropicali che potrebbe rappresentare in futuro un reale pericolo anche per le regioni temperate, tra cui l'Europa, vista la sempre più crescente diffusione in acque temperate delle specie responsabili dell'intossicazione.

Il termine "ciguatera" è stato coniato nel XVII secolo nelle Antille spagnole per descrivere l'intossicazione derivante dal consumo del gasteropode marino *Turbo pica*, conosciuto dagli abitanti locali con il nome comune di "cigua".

La medesima intossicazione era già diffusa a partire dal 1606 in zone dell'Oceano Indiano e Pacifico ed era associata al consumo di pesci carnivori di barriera corallina, contaminati dalle tossine attraverso l'ingestione di pesci erbivori alimentati con fitoplancton tossico.

Si tratta di pesci (es. pesci balestra, chirurgi, barracuda) che vivono a latitudini comprese tra 35°N e 35°S e a profondità non inferiori a 60 m (12).

Oggi si stimano 18000 casi annui nel mondo di CFP, dei quali solo 10000 a conoscenza delle autorità sanitarie; ma il numero di casi è in aumento, sia per la diffusione delle specie algali

tossiche responsabili della produzione delle tossine anche in regioni temperate, sia per il numero crescente di visitatori nelle zone interessate da CFP (13). Per questo motivo, la ciguatera rappresenta un ostacolo alla libera commercializzazione dei prodotti ittici provenienti da tutto il mondo.

I sintomi della CFP possono essere distinti in:

- gastrointestinali (diarrea e vomito che compaiono precocemente, 2-12 ore dopo l'ingestione di prodotti ittici contaminati, durano al massimo 2 giorni e sono predominanti nelle zone dell'oceano pacifico);
- neurologici (parestesie al volto e alle estremità degli arti, inversione della sensibilità al caldo e al freddo che possono comparire anche alcune settimane dopo l'ingestione del pesce contaminato e sono predominanti nelle zone dell'oceano indiano);
- cardiovascolari (ipotensione e bradicardia che si manifestano precocemente e possono durare anche settimane).

A questi sintomi se ne possono aggiungere altri, tra cui prurito (soprattutto a seguito di esercizio fisico o consumo di alcool), allucinazioni e disuria.

Non esiste un trattamento specifico, ma nei casi gravi è consigliata l'ospedalizzazione; alcuni pazienti hanno tratto giovamento dall'impiego del d-mannitolo per infusione mentre altri dal trattamento con l'antiepilettico gabapentina (14). La gravità dei sintomi dipende anche da alcuni fattori quali l'età, la dose ingerita, la suscettibilità individuale e la sensibilizzazione dovuta a una precedente esposizione (15). Inoltre, nelle carni consumate contaminate possono essere presenti anche altre tossine, il cui effetto può sommarsi a quello indotto dalle tossine CFP come nel caso di diversi pesci in cui sono stati ritrovati sia acido ocadaico che palitossina.

La Palitossina, per la prima volta identificata in *Palythoa toxica* (Cnidaria) (16, 17) e sintetizzata da Armstrong (18), è nota come la più potente biotossina marina. La dose letale, espressa come LD<sub>50</sub> (Lethal Dose 50%), è di 50-100 ng/kg i.p. nel topo (19).

Evidenze sperimentali hanno dimostrato che le tossine CFP possono essere trasferite al feto attraverso la placenta (20) e il latte materno (21-23).

La letalità stimata è dello 0,1% dei casi registrati, ma può raggiungere il 5% in casi di epidemia.

Numerosi sono i ceppi tossici di Dinoflagellati responsabili della ciguatera: *Gambierdiscus toxicus* (24), *Coolia monotis*, *Prorocentrum lima*, *Amphidinium* spp., *Ostreopsis* spp. (10, 12, 24-28), per lo più specie epifite di alghe rosse (Rhodophyta) brune (Phaeophyceae) e verdi (Chlorophyta).

Le tossine CFP sono diverse a seconda dei ceppi produttori e finora quelle identificate sono: gambiertossine, ostreotossine, scaritossine, ma soprattutto ciguatossine (CTX) (Figura 5) e maitotossina.

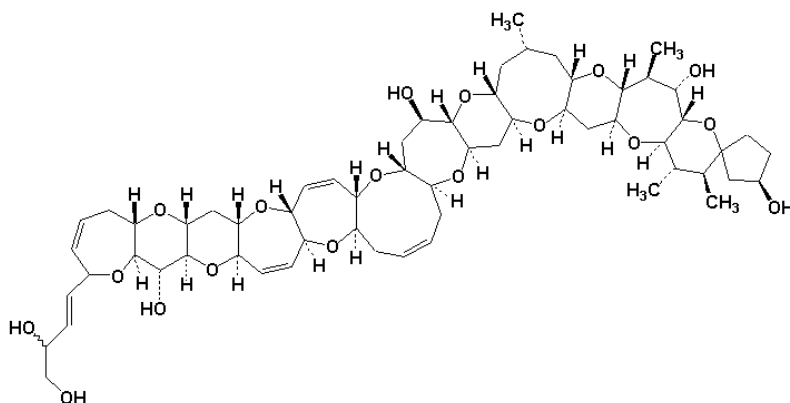


Figura 5. Struttura chimica della ciguatossina (CTX1)

Le ciguatossine sono i composti a maggiore azione tossica, agiscono a livello dei canali del sodio, sullo stesso sito di legame delle brevitossine, causando depolarizzazione della membrana e blocco degli impulsi nervosi (29-31). La dose letale, espressa come LD<sub>50</sub>, è di 0,25-4 µg/kg i.p. nel topo (32).

La maitotossina, composto polietereo, è un potente attivatore dei canali del calcio (33). La dose letale, espressa come LD<sub>50</sub> è di 0,13 µg/kg i.p. nel topo.

Sono stati messi a punto diversi metodi di rilevazione delle tossine CFP, tra cui saggi RIA (Radioimmunoassay), ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay), stick test (immunosaggio enzimatico) messo a punto da Hokama (34) e metodi chimico-fisici (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*, con rilevazione in fluorescenza; HPLC/Mass Spectrometry, HPLC/MS/MS; e *Thin Layer Chromatography*, TLC) (35).

## Tossine del genere *Ostreopsis* e fioriture in Italia

*Ostreopsis* spp. è un genere di Dinoflagellati la cui crescita è favorita da temperature elevate, luce abbondante e alte concentrazioni di sali di azoto e di fosforo, per lo più in zone costiere riparate. È in grado di superare il rigore invernale grazie alle forme di resistenza (cisti) che può formare (36).

Il genere comprende 9 specie, per lo più bentoniche (37-42), ma anche epifite di macroalghe brune e rosse (43-45) e planctoniche (45, 46):

1. *O. siamensis* Schmidt, 1902;
2. *O. lenticularis* Fukuyo, 1981;
3. *O. ovata* Fukuyo, 1981;
4. *O. heptagona* Norris, Bomber et Balech, 1985;
5. *O. mascarenensis* Quod, 1994;
6. *O. labens* Faust et Morton, 1995;
7. *O. belizeanus* Faust, 1999;
8. *O. caribbeanus* Faust, 1999;
9. *O. marinus* Faust, 1999.

Di queste solo le prime 6 sono in grado di produrre tossine (6, 8, 47-53). Le singole specie sono descritte in sintesi di seguito

### 1. *Ostreopsis siamensis* Schmidt, 1902

È stata identificata per la prima volta in campioni di plancton provenienti dal Golfo del Siam (Thailandia), da allora raramente è stata ritrovata in campioni di plancton, perchè la specie è prevalentemente bentonica. Dimensioni: 108-123 µm diametro dorso ventrale e 76-86 µm di transdiametro. L'ipoteca e l'epiteca sono diverse per forma e dimensione. Al suo interno sono visibili numerosi cloroplasti bruno-dorati (38).

**Ecologia:** *O. siamensis* può essere epifitica, bentonica o planctonica ma è frequentemente ritrovata in sabbie rosse e come epifita. Le cellule si spostano molto lentamente e ruotano intorno a loro asse dorso-ventrale.

**Tossicità:** produce una tossina analoga alla palitossina (53, 54), ad attività emolitica.

### 2. *Ostreopsis lenticularis* Fukuyo, 1981

È stata trovata come epifita di macroalghe nelle isole della Polinesia Francese, Nuova Caledonia, Oceano Pacifico. Le cellule sono ovali, compresse antero-posteriormente, con un diametro dorso-ventrale di 65-75 µm e un transdiametro di 57-63 µm. Al suo interno

sono visibili numerosi cloroplasti bruno-dorati. L'epiteca e l'ipoteca hanno quasi le stesse dimensioni e sono composte da placche asimmetriche (38).

**Ecologia:** la specie è bentonica, planctonica o epifita di *Dictyota* sp. e *Acanthophora spicifera* (55).

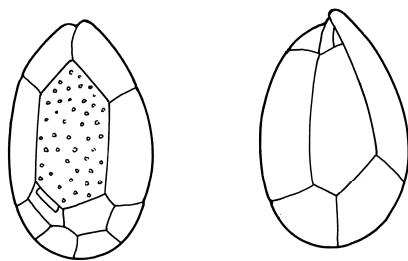
**Tossicità:** produttrice di due ostreotossine (OTX1 e OTX3) (56). Si tratta di tossine idrosolubili (50, 53), analoghe della palitossina (44). La dose letale, espressa come LD<sub>50</sub>, è di 32,1 mg/kg i.p. nel topo. Le due tossine sono composti neuroattivi capaci di interagire con i recettori nicotinici colinergici e con i canali voltaggio dipendenti del sodio nelle cellule muscolari di rana (52).

### 3. *Ostreopsis ovata* Fukuyo, 1981

È la più piccola specie del genere (47-55 µm x 27-35 µm) (38) e sebbene produca tossine del gruppo della ciguatera è ritenuta tossica solo per gli animali marini. La specie è stata coltivata in laboratorio in GPM medium con salinità al 35‰, a una temperatura di 28 °C e con un ciclo luce:buio = 12:12 (300 ft-c) (39). L'epiteca e l'ipoteca hanno dimensioni simili, sono sottili e ricche di pori sparsi (Figura 6).

**Ecologia:** *O. ovata* è distribuita in baie protette dell'Oceano Pacifico (38), nelle regioni caraibiche (39) ma si può ritrovare anche in zone temperate quali il mar Mediterraneo (57).

**Tossicità:** si tratta di una specie tossica produttrice di una tossina ad azione emolitica, analoga della palitossina.



**Figura 6. Schema di *Ostreopsis ovata***

### 4. *Ostreopsis heptagona* Norris, Bomber et Balech, 1985

È stata ritrovata per la prima volta nelle Florida Keys. Il nome si riferisce alla forma a sette facce del primo piatto apicale di questa specie. Le cellule sono ovali e oblunghe, con un diametro dorsoventrale di 80-108 µm e un transdiametro di 46-59 µm.

**Ecologia:** *Ostreopsis heptagona* è distribuita, come epifita di macroalghe (*Dyctiota dichotoma* (43) e *Acanthophora spicifera*), nel Mar dei Caraibi e, come componente del fitoplancton, nelle Florida Keys (45). Le cellule mostrano movimenti irregolari, una tendenza geotrofica positiva e sono in grado di attaccarsi al substrato, grazie a una secrezione mucillaginosa che viene escretta dai pori apicali.

**Tossicità:** si tratta di una specie tossica (41).

### 5. *Ostreopsis mascarenensis* Quod, 1994

È stata descritta in ambienti di barriera corallina dell'Oceano Indiano sud-occidentale. Le cellule sono ricche di cloroplasti di colore oro chiaro; sono compresse antero-

posteriormente, con epiteca e ipoteca di dimensioni simili. Il diametro dorso-ventrale è di 155-178  $\mu\text{m}$  e il transdiametro è di 118-134  $\mu\text{m}$ . *Ostreopsis mascarenensis* è in grado di formare fioriture con densità di più di 10000 cell/g di alghe in peso fresco. Dosi di 65 mg/g di estratti metanolici di una fioritura di questa specie sono risultati tossici per i.p. nel topo.

Tossicità: specie produttrice di maitotossina (42).

6. *Ostreopsis labens* Faust et Morton, 1995

È stata descritta in tre diversi habitat: acque lagunari, sabbie lagunali della barriera corallina del Belize, ed epifita di macroalghe della barriera corallina nelle isole Giapponesi di Oshigaki e Iromote (58). Nei tre habitat *O. labens* è stata trovata associata a 7 specie di Dinoflagellati produttori di tossine: *O. siamensis*, *O. ovata*, *O. lenticularis*, *Gambierdiscus toxicus*, *Prorocentrum lima*, *Dinophysis rotundata*, *D. caudata* (58).

Le dimensioni delle cellule di *O. labens* sono: 60-86  $\mu\text{m}$  lunghezza, 70-80  $\mu\text{m}$  larghezza, 81-110  $\mu\text{m}$  lunghezza dorso-ventre. Le cellule sono ovoidi, compresse anteroposteriormente con nucleo sferico e contenenti molti cloroplasti (58). Epiteca e ipoteca sono quasi uguali e sono formate da piatti asimmetrici delineati da una rete di linee di sutura.

7. *Ostreopsis belizeanus* Faust, 1999.

È una specie caratterizzata da cellule di forma ovale e compresse antero-posteriormente. Le dimensioni delle cellule sono: 79-92  $\mu\text{m}$  lunghezza, 38-48  $\mu\text{m}$  larghezza.

*Ecologia*: la specie è stata ritrovata nelle sabbie rosse di acque basse e protette di lagune interne a South Water Cay e come epifita di *Dictyota* (58).

*Tossicità*: la potenziale tossina prodotta da *O. belizeanus* non è nota, la specie è stata però ritrovata in associazione con altre specie di Dinoflagellati tossici tra cui *O. lenticularis* Fukuyo, *O. labens* Faust et Morton, *O. siamensis* Schmidt, *Gambierdiscus toxicus*, *Prorocentrum lima* e *P. belizeanum* (58).

8. *Ostreopsis caribbeanus* Faust, 1999.

È una specie caratterizzata da cellule oblunghe e compresse antero-posteriormente. Le dimensioni delle cellule sono: 56-81  $\mu\text{m}$  lunghezza, 26-47  $\mu\text{m}$  ampiezza.

*Ecologia*: la specie è ampiamente distribuita nelle acque di Twin Cays (Belize), Laurel Reef (Porto Rico) e in lagune costiere e isole coralline nel Mar dei Caraibi e nell'isola Mayotte (SO Oceano Indiano). Le cellule di *O. caribbeanus* si possono ritrovare come epifite dell'alga bruna *Dictyota* spp., nella colonna d'acqua e/o nelle sabbie (58).

*Tossicità*: anche per *O. caribbeanus* la tossicità non è nota, ma la specie è stata ritrovata, nelle sabbie, in associazione con altre specie di Dinoflagellati tossici tra cui *O. lenticularis* Fukuyo, *O. labens*, *Gambierdiscus toxicus*, *Prorocentrum hoffmannianum* e *P. lima*.

9. *Ostreopsis marinus* Faust, 1999.

È una specie caratterizzata da cellule generalmente ovali e compresse antero-posteriormente. Le dimensioni delle cellule sono: 83-111  $\mu\text{m}$  di lunghezza e 73-85  $\mu\text{m}$  di ampiezza. Le cellule sono in grado di spostarsi attivamente (58).

**Ecologia:** la specie è stata ritrovata solo nel Mar dei Caraibi e nell'Oceano Indiano SE, in particolare nella colonna d'acqua, sulla superficie di sabbie rosse, pietrisco di corallo e epifita di *Dictyota* spp. (58).

**Tossicità:** la tossicità per *O. marinus* non è nota, ma anche in questo caso la specie è stata ritrovata in associazione con altre specie di Dinoflagellati tossici (*O. lenticularis*, *O. labens*, *O. siamensis*, *O. ovata*, *Gambierdiscus toxicus*, *Prorocentrum hoffmannianum*).

Dal 1989 anche in Italia si sono registrati casi, sempre più frequenti, di fioriture di *Ostreopsis* spp. La presenza di queste microalghe potrebbe essere dovuta al trasporto mediante navi o prodotti ittici. Tognetto (57), invece, sostiene che le specie del genere *Ostreopsis*, ma anche specie dei generi *Coolia* e *Prorocentrum*, anch'essi associati alla produzione di tossine e rinvenuti lungo le coste italiane (36), potrebbero essere sempre state presenti, ma finora semplicemente non rilevate.

Diverse sono le regioni interessate da questo fenomeno: Emilia-Romagna, Toscana, Lazio, Liguria e Puglia. Una fioritura di *Ostreopsis* ha iniziato, nel 1989, a interessare i mari dell'Alto Adriatico.

Il monitoraggio ha rivelato che il fenomeno della fioritura di queste alghe tossiche si ripresenta regolarmente ogni anno e nello stesso periodo dalla registrazione del primo caso.

Fioriture algali di *Ostreopsis ovata* si sono verificate nelle stagioni estive degli anni 1998 (3000-50000 cell/L dall'esame microscopico di acqua di mare e da 250 milioni a 3 miliardi cell/L dall'esame della pellicola bruna che rivestiva il substrato), 2000 e 2001 nel mare costiero apuano (Toscana nord-occidentale) (59).

La fioritura di questa microalga si è manifestata con una certa frequenza, provocando direttamente o indirettamente morie di animali e macroalghe. Sono stati registrati, nel corso di queste fioriture, anche casi di malesseri nei bagnanti, come segnalato in Liguria, Toscana, Puglia e Sicilia, apparentemente dovuti alla presenza di aerosol tossico (60, 61, 62).

Nella regione Lazio, da acque marine provenienti da Civitavecchia (Roma), nel 1994 è stata rinvenuta *Ostreopsis ovata*, con una densità di 80.000 cell/L (57).

Dal 2003 nelle acque marine costiere dei comuni di Terracina, Fondi, Sperlonga, Gaeta, Formia (Latina) viene segnalata la presenza di cellule di Dinoflagellati bentonici appartenenti al genere *Ostreopsis*, che in passato sono state probabilmente causa di locali episodi di morie di fauna marina lungo le coste laziali.

La presenza di *Ostreopsis* spp. è stata segnalata anche in Liguria negli ultimi 5 anni e in Puglia a partire dal 2001. In Puglia, in particolare, la microalga è stata identificata come *Ostreopsis lenticularis* (36) e la sua distribuzione ha interessato i litorali di Bari, Brindisi e Manfredonia; dal 2003 la fioritura è tale da destare particolare attenzione per la tutela della fauna marina e dell'uomo.

In conclusione, le tossine, prodotte da diversi ceppi di specie appartenenti a Dinoflagellati e diatomee, sono numerose. Esse concorrono all'incidenza di sindromi dannose per l'uomo e/o per la fauna marina. Il significato biologico ed ecologico delle tossine non è stato ancora del tutto chiarito, sebbene siano state osservate evidenze di inibizione della crescita di specie algali competitive.

L'intossicazione derivante dal consumo di prodotti ittici che hanno accumulato le tossine ha, oltre che notevoli implicazioni per la salute umana, anche risvolti economici importanti, soprattutto legati alla commercializzazione e importazione del pescato dalle regioni maggiormente interessate dal fenomeno. È auspicabile la messa a punto di test rapidi, poco costosi ed efficaci, che siano in grado di rilevare e quantificare le tossine nei prodotti ittici, prima del loro consumo.

Nello specifico dello scenario italiano sono importanti e necessarie le indagini finalizzate a delucidare e approfondire le cause delle fioriture algali del genere *Ostreopsis* lungo le coste del mar Adriatico e del mar Tirreno, l'esatta distribuzione geografica, la loro ricorrenza e le conseguenze per la popolazione e per l'ambiente.

In occasione della recente emergenza estiva lungo le coste della Liguria, si è voluto tentare un nuovo approccio analitico da porsi in più diretta connessione con il fenomeno dell'aerosol descritto. Questo al fine di impostare una indagine preliminare sulla sua possibile composizione, non finalizzata alla sola identificazione strutturale di eventuali tossine presenti.

## STUDIO SPERIMENTALE CON GASCROMATOGRAFIA-SPETTROMETRIA DI MASSA IN SPAZIO DI TESTA E MICROESTRAZIONE IN FASE SOLIDA (SPME-HS/GC-MS)

Campioni di macroalghe sono stati prelevati a Genova in località diverse per essere sottoposti ad analisi mediante gascromatografia/spettrometria di massa previo adsorbimento delle sostanze volatili (liberatesi dalla massa campionata e concentratesi nello spazio di testa, *Head Space*, del recipiente di campionamento) su fibre di silice fusa ricoperte di Polydimethylsiloxane mediante la tecnica di microestrazione in fase solida (*Solid Phase Micro-Extraction*, SPME).

Sui talli delle macroalghe prelevate sono state identificate colonie epifite di *Ostreopsis ovata* in fioritura. Questa è stata ritenuta responsabile dell'aerosol che ha causato malessere nei bagnanti del litorale genovese nel luglio 2005.

### Modalità del campionamento e descrizione dei campioni

I campioni sono stati prelevati dall'ARPAL Liguria con modalità precedentemente sperimentate. Le alghe come raccolte sono state introdotte in bottiglie Pyrex® da 1 L, provviste di apposita chiusura a vite di plastica; sulla sommità di questa è stato praticato un foro del diametro di 4,9 mm per consentire l'inserimento di un Thermolite® Septa Shimadzu Plug (Figura 7).



Figura 7. I tre campioni in esame, da sinistra: 1) Pontetto; 2) Bogliasco; 3) Spiaggia Bai (è evidente la flora microbica descritta in Tabella 1). La bottiglia centrale mostra come il Thermolite® Septa Shimadzu Plug consente l'inserimento dell'ago del SPME Holder

I tre campioni sono stati prelevati il 20 luglio 2005, ciascuno in una differente località del litorale di Genova e sono giunti in condizioni refrigerate all'ISS nella mattina di venerdì 22 luglio 2005. Il materiale campionato riempiva le bottiglie al massimo per  $\frac{3}{4}$  dell'intero volume e si presentava come riportato nelle Figure 7 e 8 e nella Tabella 1.



**Figura 8. La flora microbica è evidente e differenziata nei tre campioni**

**Tabella 1. Dati e descrizione dei campioni oggetto della ricerca**

| Campione | Località del prelievo<br>(20/07/2005) | Peso in g<br>(bottiglia compresa) | Descrizione e osservazioni                                      |
|----------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1        | Pontetto                              | 866,0                             | Specie unica di alga<br>per circa 1/3 immersa in acqua di mare  |
| 2        | Bogliasco                             | 1011,9                            | Specie unica di alga<br>per circa metà immersa in acqua di mare |
| 3        | Spiaggia Bai                          | 1312,4                            | Più specie di alghe immerse<br>completamente in acqua di mare   |

I campioni 2 e 3, mantenuti a temperatura ambiente, hanno formato superficialmente e diffusamente colonie di flora microbica dando luogo a uno strato di colore giallo-pallido come evidente nelle Figure 7 e 8. Il fenomeno è stato osservato a partire da lunedì 25 luglio per il campione 3 che, sebbene chiuso, emanava un odore caratteristico di zolfo che è divenuto più intenso nei giorni successivi.

## Materiali e metodo per la SPME-HS/GC-MS

Sono state utilizzate fibre di silice fusa ricoperte di Polydimethylsiloxane (SuperChrom; Fiber Assembly con spessore del film di 100  $\mu\text{m}$ ) e montate su SPME Holder d'uso manuale.

La fase di adsorbimento è stata effettuata a temperatura ambiente per la durata di circa 20 minuti; la fase di desorbimento termico è stata effettuata nell'iniettore del gascromatografo AutoSystem della Perkin Elmer, che montava due colonne capillari dello stesso tipo di SPB 5 (60 m x 0,5 mm d.i., 0,25  $\mu\text{m}$  di spessore del film), una predisposta per la GC-FID e per l'elaborazione mediante TurboChrom (non utilizzata in questo caso), e l'altra predisposta per il Turbomass Spectrometer (70 eV, transfer line 220 °C) accessoriato con la TurboMass Analytical Workstation e il NIST/EPA/MSDC Mass Spectral Database (Figura 9). Le condizioni gascromatografiche sono di seguito riportate. Gas di trasporto: elio libero da ossigeno e da umidità (ottenuto mediante SUPELCO High Capacity Heated Carrier Gas Purifier provvisto di un OMI-2 Indicating Tube) con flusso di 1 mL/min; temperatura d'iniezione: 250°C; temperatura del forno: 60 °C per 4 min, poi 2 °C/min fino a 180°C, e ancora a 3 °C/min fino a 250°C.



**Figura 9. Postazione GC-FID (TurboChrom) e GC-MS (TurboMass Analytical Workstation e NIST/EPA/MSDC Mass Spectral Database), quest'ultima utilizzata per l'analisi SPME-HS/GC-MS. La postazione è collegata con un altro GC-FID posto in una stanza attigua**

I campioni relativi al prelievo effettuato a Pontetto (campione 1) e a Bogliasco (campione 2) sono stati analizzati lo stesso giorno dell'arrivo (venerdì 22 luglio 2005), dopo aver raggiunto la temperatura ambiente; il campione corrispondente al prelievo di Spiaggia Bai (campione 3) è stato analizzato lunedì 25 luglio 2005. I tre campioni, mantenuti integri a temperatura ambiente per l'intero studio GC, sono stati analizzati nuovamente lunedì 25 luglio 2005 e martedì 26 luglio 2005.

In definitiva, i campionamenti effettuati mediante Thermolite® Septa Shimadzu Plug (vedi Figura 7), hanno consentito la ripetizione in triplo dei prelievi dello HS in SPME senza dover procedere all'apertura dei campioni.

Al termine delle analisi SPME-HS/GC-MS, si è proceduto, in data mercoledì 27 luglio, all'apertura dei campioni per consentire il riconoscimento delle macroalghe campionate e le altre osservazioni microscopiche.

Infine sono stati registrati i pesi delle bottiglie per stabilire per differenza l'esatto quantitativo di materiale marino campionato (Tabella 1, terza colonna): 524 g/bottiglia 1; 523 g/bottiglia 2; 501 g/bottiglia 3.

## Risultati

### Analisi morfologica delle macroalghe

L'esame morfologico dei campioni ha rilevato la presenza delle seguenti macroalghe:

1. Pontetto: *Corallina elongata*, *Halopteris scoparia*
2. Bogliasco *Corallina elongata*
3. Spiaggia Bai *Corallina elongata*, *Halopteris scoparia*, *Dictyota* sp., *Dilophus fasciola*

Tutti i generi riscontrati sono conosciuti nel mar Mediterraneo come ospiti preferiti di Dinoflagellati tossici epifiti e in particolare di *Ostreopsis ovata* e *Ostreopsis lenticularis*.

### Raccolta degli spettri di massa e delle intensità relative dei rapporti m/z

Di seguito si riportano tutti i gascromatogrammi ottenuti, tre per ciascun campione (Figure 1-3). Nella Tabella 2 si riportano le composizioni percentuale delle sostanze volatili rilevate nei tre campioni.

Nella Tabella 3 le sostanze per le quali è stata ipotizzata la struttura sono riportate con riferimento ai campioni in cui sono state ritrovate: dimetile solfuro, dimetile disolfuro, dimetile trisolfuro, dimetile tetrasolfuro, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-esadecene, dibutile ftalato, dodecano. La presenza di quest'ultima nel campione 1 prelevato a Pontetto è stata confermata con una miscela standard di n-alcani. Sono riportati, inoltre, i dati dei picchi (A-M) per quanto riguarda i  $T_R$ , la composizione percentuale e la struttura ipotizzata; ciò in base alla raccolta dei gascromatogrammi (Figure 10-12), degli spettri di massa e dei relativi bollettini delle intensità relative dei rapporti m/z, riprodotti in ordine crescente di  $T_R$  nelle Figure in Appendice (A1-A11).

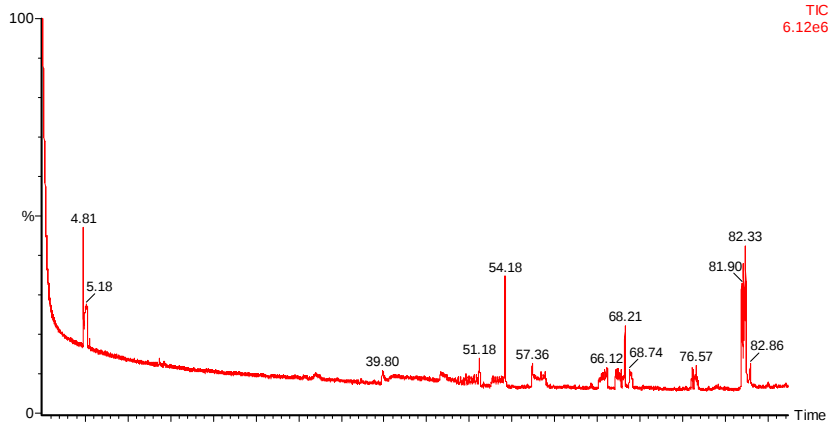
Nel caso delle prime due analisi effettuate venerdì 22 luglio 2005, sia per il campione 1 (Pontetto) sia per il campione 2 (Bogliasco), non è stata calcolata la composizione percentuale dei picchi registrati e non ne è stata tentata l'assegnazione della struttura. Ciò perché i relativi profili gascromatografici hanno mostrato una linea di base intensa in confronto al basso segnale dei picchi stessi, denotando il fatto una scarsa presenza di sostanze volatili nello HS del corrispondente recipiente di campionamento all'atto delle prime analisi.

Ben diverse sono risultate le analisi effettuate il lunedì e il martedì successivi sugli stessi campioni. Infatti, lo HS dei recipienti di campionamento si è arricchito di sostanze volatili, molto probabilmente, a causa della reattività biologica propria del materiale campionato e i profili gascromatografici ottenuti per uno stesso campione sono stati ripetibili e tali da consentirne l'elaborazione della composizione percentuale e strutturale.

PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS  
STVT GNV 05 1

22-Jul-2005 14:55:41

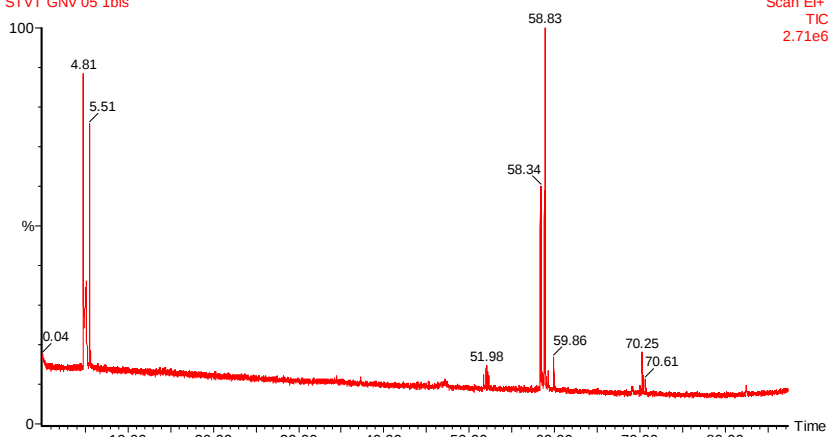
Scan EI+  
TIC  
6.12e6



PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS  
STVT GNV 05 1bis

25-Jul-2005 16:13:25

Scan EI+  
TIC  
2.71e6



PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS  
STVT GNV 05 1ter

26-Jul-2005 09:20:27

Scan EI+  
TIC  
3.44e6

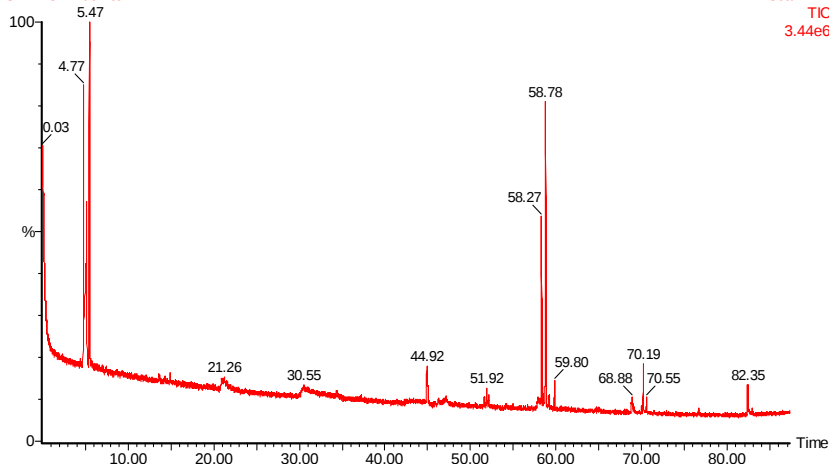


Figura 10. Gascromatogrammi del campione 1 (Pontetto)

BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

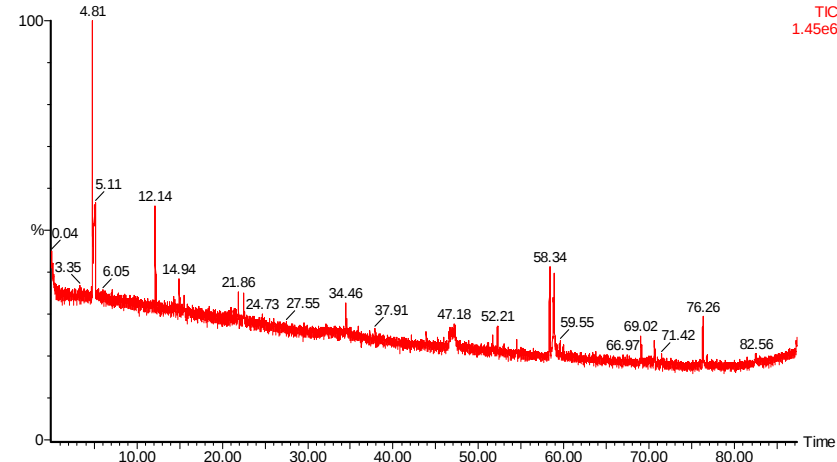
22-Jul-2005 17:12:50

STVT GNV 05 2

Scan EI+

TIC

1.45e6



BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

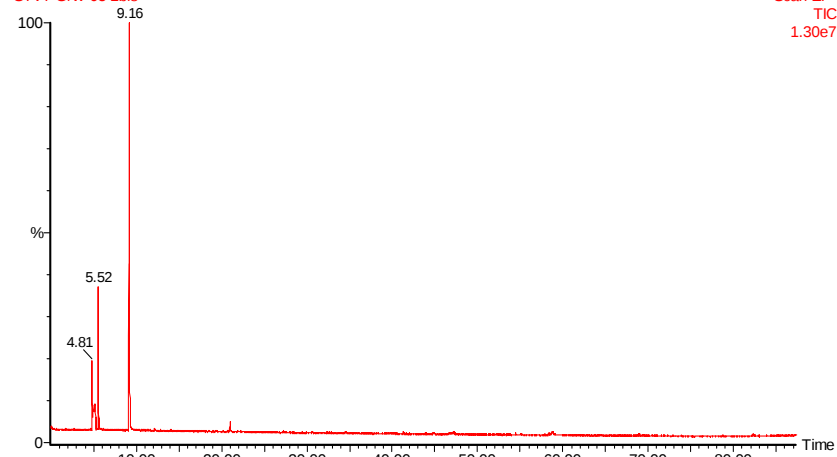
25-Jul-2005 14:00:48

STVT GNV 05 2bis

Scan EI+

TIC

1.30e7



BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

26-Jul-2005 13:53:20

STVT GNV 05 2ter

Scan EI+

TIC

1.84e7

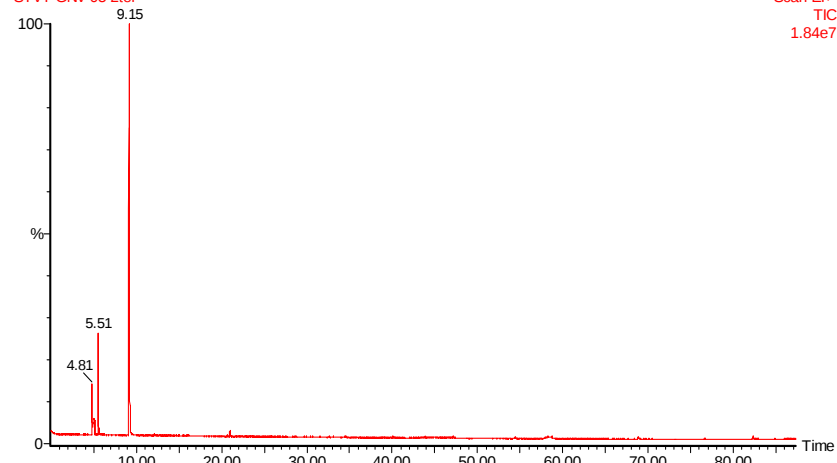
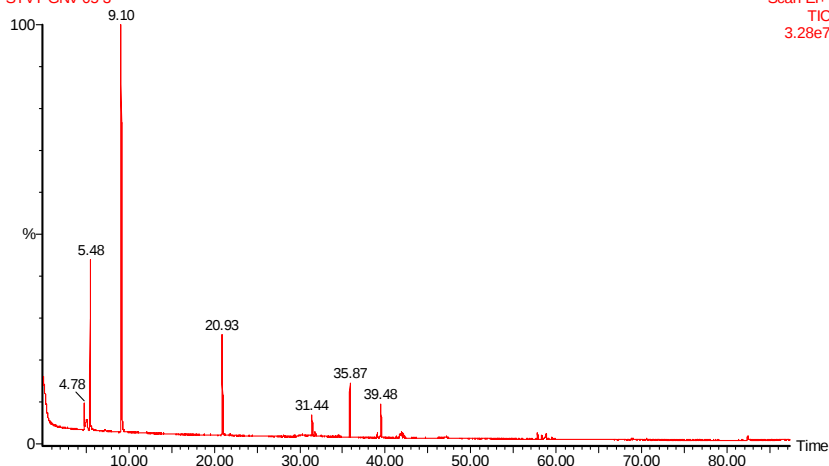


Figura 11. Gascromatogrammi del campione 2 (Bogliasco)

SPAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

25-Jul-2005 08:04:18

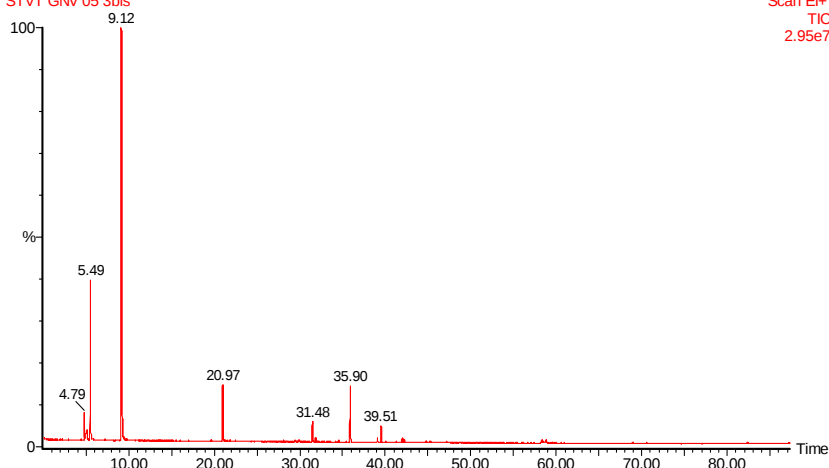
STVT GNV 05 3

Scan EI+  
TIC  
3.28e7

SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

25-Jul-2005 11:43:13

STVT GNV 05 3bis

Scan EI+  
TIC  
2.95e7

SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

26-Jul-2005 16:21:01

STVT GNV 05 3ter

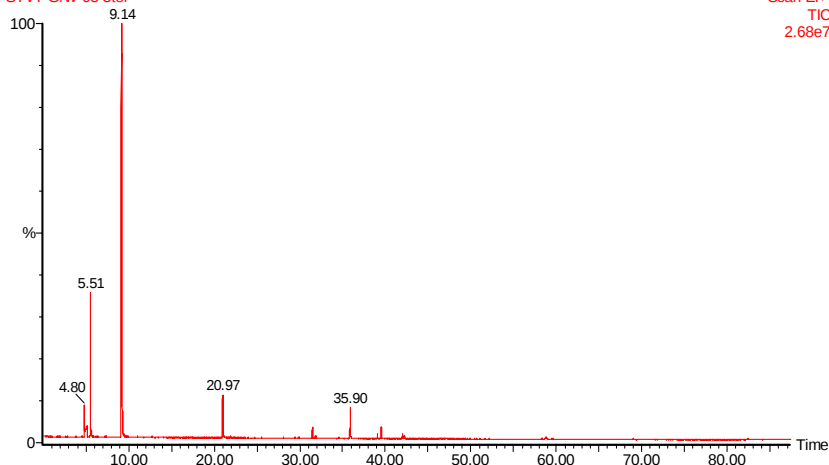
Scan EI+  
TIC  
2.68e7

Figura 12. Gascromatogrammi del campione 3 (Spiaggia Bai)

Tabella 2. Composizione percentuale delle sostanze volatili rilevate nello HS (20 luglio 2005)

| Analisi                   | STVT GNV 05 1 *       | STVT GNV 05 1bis | STVT GNV 05 1ter |
|---------------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| Data                      | 22 luglio 2005        | 25 luglio 2005   | 26 luglio 2005   |
| T <sub>R</sub> , in min ♦ | Segnale e percentuale |                  |                  |
| Campione 1 - Pontetto     |                       |                  |                  |
| (-); 5,51;5,47            |                       | 84515; 18,96 %   | 139402; 24,95 %  |
| 51,18                     | 56391                 |                  |                  |
| 54,18                     | 252446                |                  |                  |
| (-);58,34;58,27           |                       | 105054; 23,57 %  | 136594; 24,45 %  |
| (-);58,83;58,78           |                       | 195264; 43,81 %  | 193588; 34,65 %  |
| (-);59,86;59,80           |                       | 17593; 3,95 %    | 19963; 3,57 %    |
| 68,21                     | 90895                 |                  |                  |
| (-);70,25;70,19           |                       | 23112; 5,19 %    | 28235; 5,05 %    |
| 81,90                     | 260139                |                  |                  |
| 82,09                     | 175132                |                  |                  |
| 82,33;82,40;82,35         | 297573                | 6502; 1,46 %     | 28619; 5,12 %    |
| 82,86                     | 34170                 |                  |                  |
| Campione 2 - Bogliasco    |                       |                  |                  |
| 5,11;(-);(-)              | 73940                 |                  |                  |
| (-);5,52; 5,51            |                       | 226257; 19,91 %  | 224141; 13,78 %  |
| (-);9,16;9,15             |                       | 883407; 77,74 %  | 1378635; 84,74 % |
| 12,14;(-);(-)             | 27185                 |                  |                  |
| 14,94;(-);(-)             | 11305                 |                  |                  |
| (-);21,00; 20,99          |                       | 26740; 2,35 %    | 24211; 1,49 %    |
| 21,86;(-);(-)             | 12060                 |                  |                  |
| 22,50;(-);(-)             | 12639                 |                  |                  |
| 34,46;(-);(-)             | 13090                 |                  |                  |
| 52,21;(-);(-)             | 8136                  |                  |                  |
| 58,34;(-);(-)             | 24737                 |                  |                  |
| 58,84;(-);(-)             | 47725                 |                  |                  |
| 69,02;(-);(-)             | 10173                 |                  |                  |
| 70,61;(-);(-)             | 7875                  |                  |                  |
| 76.26;(-);(-)             | 18285                 |                  |                  |
| Campione 3 - Spiaggia Bai |                       |                  |                  |
| 5,48;5,49;5,51            | 721493; 15,29 %       | 596181; 15,22 %  | 458058; 14,78 %  |
| 9,10;9,12;9,14            | 2693186; 57,06 %      | 2487498; 63,52 % | 2142106; 69,12 % |
| 20,93;20,97;20,97         | 619547; 13,13 %       | 313216; 8,00 %   | 222605; 7,18 %   |
| 31,44;31,48;31,48         | 126183; 2,67 %        | 106822; 2,73 %   | 52533; 1,69 %    |
| 35,87;35,90;35,90         | 327374; 6,93 %        | 312650; 7,98 %   | 154776; 4,99 %   |
| 39,48;39,51;39,52         | 231734; 4,91 %        | 99530; 2,54 %    | 68979; 2,23 %    |

♦ I T<sub>R</sub> riportati in sequenza su ciascuna linea (prima colonna), quando registrati, si riferiscono a quelli del corrispondente gascromatogramma (colonna seconda, terza e quarta).

(-) Picco assente.

\* L'analisi del campione refrigerato è stata effettuata quando lo stesso aveva raggiunto la temperatura ambiente. Il profilo gascromatografico ha evidenziato una linea di base intensa in confronto al segnale ottenuto per i picchi registrati. Ciò non ha consentito di calcolare la percentuale di tali picchi scarsamente presenti nello HS e di assegnarne la struttura.

**Tabella 3. Dati riassuntivi delle sostanze volatili riscontrate nello HS dei recipienti contenenti le alghe campionate a Genova in località Pontetto, Bogliasco e Spiaggia Bai in data 20 luglio 2005**

| Picco    | 1 Pontetto                        |                | 2 Bogliasco              |                | 3 Spiaggia Bai                    |                         | Struttura ipotizzata      |
|----------|-----------------------------------|----------------|--------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|
|          | T <sub>R</sub>                    | %              | T <sub>R</sub>           | %              | T <sub>R</sub>                    | %                       |                           |
| <b>A</b> | 5,51(bis)<br>5,47(ter)            | 18,96<br>24,25 | 5,52(bis)<br>5,51(ter)   | 19,91<br>13,78 | 5,48<br>5,49(bis)<br>5,51(ter)    | 15,29<br>15,22<br>14,78 | Dimetile solfuro (1)      |
| <b>B</b> |                                   |                | 9,16(bis)<br>9,15(ter)   | 77,74<br>84,74 | 9,10<br>9,12(bis)<br>9,14(ter)    | 57,06<br>63,52<br>69,12 | Dimetile disolfuro (2)    |
| <b>C</b> |                                   |                | 21,00(bis)<br>20,99(ter) | 2,35<br>1,49   | 20,93<br>20,97(bis)<br>20,97(ter) | 13,13<br>8,00<br>7,18   | Dimetile trisolfuro (3)   |
| <b>D</b> |                                   |                |                          |                | 31,44<br>31,48(bis)<br>31,48(ter) | 2,67<br>2,73<br>1,69    | n.i. (4)                  |
| <b>E</b> |                                   |                |                          |                | 35,87<br>35,90(bis)<br>35,90(ter) | 6,93<br>7,98<br>4,99    | n.i. (4)                  |
| <b>F</b> |                                   |                |                          |                | 39,48<br>39,51(bis)<br>39,52(ter) | 4,91<br>2,54<br>2,23    | Dimetile tetrasolfuro (5) |
| <b>G</b> | 58,34(bis);<br>58,27(ter)         | 23,57<br>24,45 |                          |                |                                   |                         | 1-Tetradecene (6)         |
| <b>H</b> | 58,83(bis);<br>58,78(ter)         | 43,81<br>34,65 |                          |                |                                   |                         | Dodecano (7) (confermato) |
| <b>I</b> | 59,86(bis);<br>59,80(ter)         | 3,95<br>3,57   |                          |                |                                   |                         | 1-Pentadecene (8)         |
| <b>L</b> | 70,25(bis);<br>70,19(ter)         | 5,19<br>5,05   |                          |                |                                   |                         | 1-Esadecene (9)           |
| <b>M</b> | 82,33<br>82,40(bis)<br>82,35(ter) | 1,46<br>5,12   |                          |                | 82,37(bis)                        | tr                      | Dibutile ftalato (10)     |

(1) Figure A1 a-c. (2) Figure A2 a-b. (3) Figure A3 a-b. (4) Figure A4 e A5. (5) Figura A6. (6) Figura A7. (7) Figura A8. (8) Figura A9. (9) Figura A10. (10) Figura A11.  
n.i. = non identificata

## Osservazioni e ipotesi di approfondimento

Le ricerche analitiche SPME-HS/GC-MS effettuate presso l'ISS – Dipartimento Ambiente e connessa prevenzione primaria sui tre campioni di alghe prelevati nel litorale di Genova, ciascuno in località Pontetto, Bogliasco e Spiaggia Bai (Tabella 1), sono iniziate nello stesso giorno dell'arrivo (mattina di venerdì 22 luglio 2005) e cioè circa due giorni dopo il loro prelievo (mercoledì 20 luglio 2005).

È opportuno precisare che i campioni giunti in “condizioni refrigerate” e che le analisi effettuate mediante SPME-HS/GC-MS sono iniziate dopo che i campioni avevano raggiunto la “temperatura ambiente”. I campioni sono stati mantenuti a temperatura ambiente per tutta la durata delle ricerche analitiche che si sono concluse martedì 26 luglio 2005.

Queste precisazioni sono coerenti con lo scopo prefissato di ricercare sostanze volatili eventualmente suscettibili di ritrovarsi nell’aerosol tossico che può accompagnarsi a una fioritura di alghe, fenomeno più o meno naturale o legato allo stato locale di eutrofizzazione delle acque marine.

La tempestività nello svolgere le analisi HS, dunque, sembrerebbe la condizione essenziale per cercare di comprendere un tale fenomeno biologico in atto nel mare, che le modalità e le condizioni di campionamento possono interrompere o rallentare e/o, comunque, modificare (*in vitro*). Il non tener conto di ciò potrebbe portare a conclusioni errate dei risultati.

Infatti, i campioni prelevati nelle tre località genovesi erano costituiti da una massa di alghe, ancora in stato vitale, parzialmente o completamente immerse in acqua di mare (Figure 7 e 8) e in condizioni di adattamento al nuovo ambiente all’interno del recipiente di campionamento. La refrigerazione dei campioni può aver interrotto o rallentato questo stato vitale; ma l’intero sistema chiuso come campionato (alghe vive + acqua di mare + aria dello HS), riportato e mantenuto a temperatura ambiente, ha manifestato una sua reattività biologica, come documentata dalle analisi SPME-HS/GC-MS, eseguite tre volte sugli stessi campioni a intervalli di tempo diversi (Tabella 3), dalle osservazioni visive fotografate circa lo sviluppo di una flora microbica di rilievo (Figura 10) e dalle intense esalazioni solfuree rilevate anche con i campioni mantenuti chiusi.

Dare spiegazione di un tale fenomeno osservato *in vitro* non è facile e potrebbe essere azzardato anche poterlo minimamente correlare con l’aerosol sviluppatosi nell’ambiente naturale in concomitanza della fioritura di *Ostreopsis ovata* verificatasi a Genova. Ciò soprattutto in considerazione del fatto di non avere dati circa le eventuali analisi effettuate in altri contesti e le altre notizie descrittive del fenomeno in questione e dei risultati di monitoraggi ambientali effettuati durante o in precedenza negli stessi luoghi. Certamente un’analisi del tipo qui descritta, eseguita subito all’atto del prelievo (cosa non impossibile o difficile da fare come appare dimostrato da questo rapporto) avrebbe potuto fornire più utili risposte.

È questo un primo rapporto descrittivo di una ricerca che, pur effettuata in pochi giorni (cosa che è stata possibile grazie all’efficienza della strumentazione disponibile), comunque, appare complessa e di nuova impostazione per l’importanza data alla reattività biologica dei campioni come possibile elemento predittivo dei fenomeni che si stanno studiando.

L’originalità dell’approccio sperimentale e delle modalità di campionamento e i risultati presentati meritano di essere approfonditi nel loro significato scientifico e possono ben suggerire ricerche più mirate e sensibilizzare le autorità interessate verso una più concreta collaborazione nelle emergenze ambientali, la valorizzazione delle risorse e il potenziamento delle stesse.

## BIBLIOGRAFIA

1. Anderson DM. Red Tides. *Sci Am* 1994;27:52-8.
2. Hallegraeff GM, Anderson DM, Cembella AD, Enevoldsen HO (Ed.). *Manual on harmful marine microalgae. Manuals and guides* 33. Paris: Intergovernmental Oceanographic Commission of Unesco; 1995.
3. Hallegraeff GM, Valentine JP, Marshall PA, Bolch CJ. Temperature tolerances of toxic dinoflagellate cysts: application to the treatment of ships' ballast water. *Aquat Ecol* 1991;31:47-52.
4. Smayda TJ. Primary production and the global epidemic of phytoplankton blooms in the sea: a linkage? In: Cosper EM, Carpenter EJ, Bricelj VM (Ed.). *Novel phytoplankton blooms: causes and impacts of recurrent brown tides and other unusual blooms*. Berlin: Springer Verlag; 1989. p. 449-83.
5. Hallegraeff GM. A review of harmful algal blooms and their apparent global increase. *Phycologia* 1993;32(2):77-99.
6. Holmes MJ, Gillespie NC, Lewis RJ. Toxicity and morphology of *Ostreopsis* cf. *siamensis* cultured from a ciguatera endemic region of Queensland, Australia. In: *Proceedings 6th International Coral Reef Symposium*. 1988. p.(3)49-54.
7. Zhou J, Fritz L. Okadaic acid antibody localizes to chloroplasts in the DSP-producing dinoflagellates *Prorocentrum lima* and *Prorocentrum maculosum*. *Phycologia* 1994;33:455-61.
8. Yasumoto T, Seino N, Murakami Y, Murata M. Toxins produced by benthic dinoflagellates *Biol Bull* 1987;172:128-31.
9. Gentien P, Arzul G. Exotoxin production by *Gyrodinium aureolum* (dinophyceae). *J Mar Biol Assoc UK* 1990;70:571-81.
10. Tosteson TR. The diversity and origins of toxins in ciguatera fish poisoning. *PR Health Sci J* 1995;14:117-29.
11. Ade P, Funari E, Poletti R. Il rischio sanitario associato alle tossine di alghe marine. *Ann Ist Super Sanità* 2003;39(1):53-68.
12. Chang FH, Anderson DM, Kulis DM, Till DG. Toxin production of *Alexandrium minutum* (Dinophyceae) from the Bay of Plenty, New Zealand. *Toxicon* 1997;35:393-409.
13. Labie C. *Ichthyosarcotoxism*. Bruxelles: Commission of the European Communities, Directorate General for Agriculture; 1991.
14. Perez CM, Vasquez PA, Perret CF. Treatment of ciguatera poisoning with gabapentin. *N Engl J Med* 2001;344(9):692-3.
15. Narayan Y. Fish poisonings in Fiji. *Fiji Med J* 1980;8:567.
16. Moore RE, Scheuer PJ. Palytoxin: a new marine toxin from a coelenterate. *Science* 1971;172:495-8.
17. Moore RE. Structure of palytoxin. *Fortschr Chem Org Naturst* 1985;48:81-102.
18. Armstrong RW, Beau JM, Cheon SH, Christ WJ, Fujioka H. Total Synthesis of Palytoxin Carboxylic Acid and Palytoxin Amide. *J Amer Chem Soc* 1989;111:7530-3.
19. Terao KK, Ito E, Yasumoto T. Light and electron microscopic observation of experimental palytoxin poisoning in mice. *Bull Soc Pathol Exot* 1992;85(5 pt 2):494-6.
20. Pearn J, Harvey P, De Ambrosis W, Lewis R, McKay R. Ciguatera and pregnancy. *Med J Aust* 1982;1:57-8.

21. Thoman M. Ciguatera in a breastfed baby. *Vet Hum Toxicol* 1989;31:71
22. Blythe DG, De Sylva DP. Mothers milk turns toxic following feast. *JAMA* 1990;264:2074.
23. Senecal PE, Osterloh JD. Normal fetal outcome after maternal ciguateric toxin exposure in the second trimester. *Clin Toxicol* 1991;29:473-8.
24. Yasumoto T, Nakajima I, Bagnis R, Adachi R. Finding of a dinoflagellate as a likely culprit of ciguatera. *Bull Jpn Soc Sci Fish* 1977;43:1021-6.
25. Carlson RD. *Distribution, periodicity and culture of benthic/epiphytic dinoflagellates in a ciguatera endemic region of the Caribbean*. [Ph.D. Thesis]. Carbondale: Southern Illinois University; 1984.
26. Anderson DM, Lobel PS. The continuing enigma of ciguatera. *Biol Bull* 1987;172:89-107.
27. Bomber JW, Aikman KE. The ciguatera dinoflagellates. *Biol Oceanogr* 1989;6:291-311.
28. Grzebyk D, Denardou A, Berland B, Pouchus YF. Evidence of a new toxin in the red-tide dinoflagellate *Prorocentrum minimum*. *J Plankton Res* 1997;19:1111-24.
29. Rayner MD. Mode of action of ciguatoxin. *Fed Proc* 1972;31:1139.
30. Crump JA, McLay CL, Chambers ST. Ciguatera fish poisoning. *N Z Med J* 1999;112:282-3.
31. Lehane L, Lewis RJ. Ciguatera: recent advances but the risk remains. *Int J Food Microbiol* 2000;61:91-125.
32. Tachibana K. *Structural studies on marine toxins*. [Ph.D. Dissertation]. Honolulu: Univ. Hawaii; 1980.
33. Fitzpatrick LA, Yasumoto T, Aurbach GD. Inhibition of parathyroid hormone release by maitotoxin, a calcium channel activator. *Endocrinology* 1989;124:97-103.
34. Hokama Y, Osugi AM, Honda SAA, Matsuo MK. Monoclonal antibodies in the detection of ciguatoxin and other polyethers in fish tissues by a rapid poke stick test. In: Gabrie C, Salvat B (Ed.). *Proceedings of the Fifth International Coral Reef Congress*. Tahiti: Antenne Museum-Ephe; 1985. p. 449-455.
35. Hamilton B, Lewis R, Chiwell B, Moore M, Jones AI. Analytical detection of ciguatoxins-methodology development. In: *Harmful algal blooms 9th Conference*. Hobart, Tasmania, Australia 7-11 febbraio 2000.
36. Rizzi E, Casavola N, Perillo A, Troncone A, Cabrini M. From the Tropics to the Adriatic: *Coolia monotis* Meunier, *Ostreopsis lenticularis* Fukuyo and *Prorocentrum mexicanum* Tafall, toxic algae in seawater and marine organisms along the coast of the province of Bari. XXXIV Congresso Società Italiana di Biogeografia Ischia 21-24 ottobre 2002. *Biogeographia* 2004;25:1-14.
37. Taylor DL, Seliger HH. *Toxic Dinoflagellate blooms*. North Holland, New York: Elsevier; 1979.
38. Fukuyo Y. Taxonomical study on benthic dinoflagellates collected in coral reefs. *Bull Jpn Soc Sci Fish* 1981; 47:967-78.
39. Besada EG, Loeblich LA, Loeblich III AR. Observations on tropical, benthic dinoflagellates from ciguatera-endemic areas: *Coolia*, *Gambierdiscus*, and *Ostreopsis*. *Bull Mar Sci* 1982;32(3):723-35.
40. Tindall DR, Dickey RW, Carlson RD, Morey-Gaines G. Ciguatoxigenic dinoflagellates from the Caribbean Sea. In: Ragelis EP (Ed.). *Seafood Toxins*. Washington, D.C; 1984. 262: 225-240.
41. Norris DR, Bomber JW, Balech E. Benthic dinoflagellates associated with ciguatera from the Florida Keys. I. *Ostreopsis heptagona* sp. nov. In: Anderson DM, White AW, Baden DG (Ed.). *Toxic Dinoflagellates*. New York: Elsevier Science Publ. Co.; 1985. p. 39-44.

42. Quod JP. *Ostreopsis mascarenensis* sp. nov. (Dinophyceae), dinoflagelles toxiques associes a la ciguatera dans l'Ocean Indien. *Rev Cryptogamie Algol* 1994;15:243-51.
43. Bomber JW, Norris DR, Mitchell LE. Benthic dinoflagellates associated with ciguatera from the Florida Keys. II. Temporal, spatial and substrate heterogeneity of *Prorocentrum lima*. In: Anderson DM, White AW, Baden DG (Ed.). *Toxic Dinoflagellates*. New York: Elsevier Science Publ. Co.; 1985. p. 45-50.
44. Ballantine DL, Tosteson TR, Bardales AT. Population dynamics and toxicity of natural populations of benthic dinoflagellates in southwestern Puerto Rico. *J Exp Mar Biol Ecol* 1988;119:201-12.
45. Morton SL, Faust MA. Survey of toxic epiphytic dinoflagellates from the Belizean barrier reef ecosystem. *Bull Mar Sci* 1997;61:899-906.
46. Schmidt J. Flora of Koh Chang. Contribution to the knowledge of the vegetation in the Gulf of Siam. Part IV. Peridiniales. *J Botanique* 1902;23:212-8.
47. Nakajima I, Oshima Y, Yasumoto T. Toxicity of benthic dinoflagellates in Okinawa. *Bull Jpn Soc Sci Fish* 1981;47:1029-33.
48. Bagnis R, Bennett J, Prieur C, Legrand AM. The dynamics of three toxic benthic dinoflagellates and the toxicity of ciguateric surgeonfish in French Polynesia. In: Anderson DM, White AW, Baden DG (Ed.). *Toxic Dinoflagellates*. New York Elsevier Science Publ. Co.; 1985. p. 177-82.
49. Tosteson TR, Ballantine DL, Tosteson AT, Durst HD, Higerd CB. Comparative toxicity of *Gambierdiscus toxicus*, *Ostreopsis* c.f. *lenticularis*, and associated microflora. *Mar Fish Rev* 1986;48:57-9.
50. Tindall DR, Miller DM, Tindall PM. Toxicity of *Ostreopsis lenticularis* from the British and United States Virgin Islands. In: Anderson DM, White AW, Baden DG (Ed.). *Toxic Dinoflagellates*. New York Elsevier Science Publ. Co.; 1985. p. 424-9.
51. Dickey RW, Bencsath FA. Chemical characterization of toxic constituents of the marine dinoflagellate *Ostreopsis lenticularis*. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Toxic Marine Phytoplankton*; Newport, Rhode Island, 1991. p. 35.
52. Mercado JA, Viera M, Tosteson TR, Gonzales I, Silva W, Escalona de Motta G. Differences in the toxicity and biological activity of *Ostreopsis lenticularis* observed using different extraction procedures. In: Lassus P, Arzul G, Erard E, Gentien P, Le Baut CM (Ed.). *Harmful marine algal blooms*. Paris: Paris Lavoisier; 1995. p. 321-6.
53. Usami M, Satake M, Ishida S, Inoue A, Kan Y, Yasumoto T. Palytoxin analogs from the dinoflagellate *Ostreopsis siamensis*. *J Am Chem Soc* 1995;117:5389-90.
54. Ukena T, Satake M, Usami M, Oshima Y, Naoki H, Fujita T, Kan Y, Yasumoto T. Structure elucidation of Ostreocin D, a palytoxin analog isolated from the dinoflagellate *Ostreopsis siamensis*. *Biosci Biotechnol Biochem* 2001;65:2585-8.
55. Steidinger KA, Tangen K. Dinoflagellates. In: Tomas CR (Ed.). *Identifying Marine Diatoms and Dinoflagellates*. New York: Academic Press; 1986. p. 387-98.
56. Meunier FA, Mercado JA, Molgo J, Tosteson TR, Gotta GE. Selective depolarization of the muscle membrane in frog nerve-muscle preparations by a chromatographically purified extract of the dinoflagellate *Ostreopsis lenticularis*. *Brit J Pharmacol* 1997;121:1224-30.
57. Tognetto L, Bellato S, Moro I, Andreoli C. Occurrence of *Ostreopsis ovata* (Dinophyceae) in the Tyrrhenian Sea during summer 1994. *Botanica marina* 1995;38:291-5.
58. Faust MA, Morton SL, Quod JP. Further SEM study of marine dinoflagellates: The genus *Ostreopsis* (Dinophyceae). *J Phycol* 1996;32:1053-65.

59. Sansoni G, Borghini B, Camici G, Casotti M, Righini P, Rustighi C. Fioriture algali di *Ostreopsis ovata* (Gonyaulacales: Dinophyceae): un problema emergente. *Biologia ambientale* 2003;17(1):17-23.
60. Mattei D, Melchiorre S, Messinneo V, Bruno M. *Diffusione delle fioriture algali tossiche nelle acque italiane: gestione del rischio ed evidenze epidemiologiche*. Roma: istituto Superiore di Sanità; 2005 (Rapporti ISTISAN 05/29).
61. Gallitelli M, Ungano N, Addante LM, Gentiloni Silver N, Sabba C. Respiratory illness as reaction to tropical algal blooms occurring in temperate climate. *JAMA* 2005;293(21):2599-2600.
62. Rizzi E, Casavola N, Perillo A, Troncone A, Cabrini M. From the Tropics to the Adriatic: *Coolia monotis* Meunier, *Ostreopsis lenticularis* Fukuyo and *Prorocentrum mexicanum* Tafall, toxic algae in sea water and marine organisms along the coast of the Province of Bari. *Biogeographia* 2004;25:20-34.

**APPENDICE A**  
**Spettri di massa e bollettini**  
**relativi alle sostanze ritrovate nei tre campioni**



Si riportano per ciascun picco (A-M), in ordine crescente di tempo di ritenzione, lo spettro di massa e il relativo bollettino delle intensità relative dei rapporti  $m/z$  (vedi Tabella 3) delle sostanze ritrovate nello spazio di testa dei tre campioni analizzati: 1. Pontetto; 2. Bogliasco, 3. Spiaggia Bai.

L'assegnazione della struttura riportata, che all'atto dell'esame è sembrata apparire come la più probabile, dovrà essere confermata con le appropriate sostanze di riferimento.

Gli spettri sono stati raggruppati per sostanza ipotizzata:

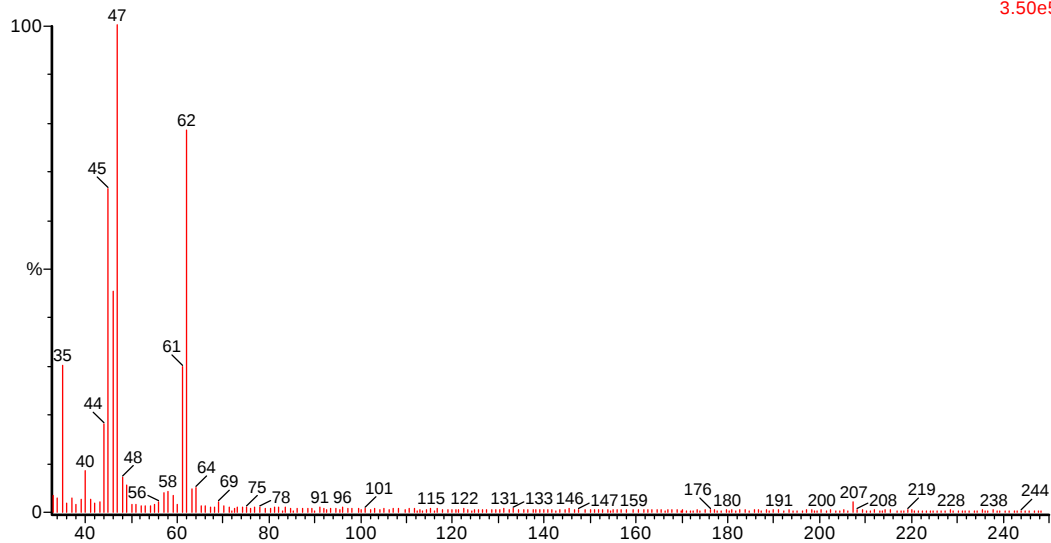
- dimetile solfuro (Figure A1a-c);
- dimetile disolfuro (Figure A2a-b);
- dimetile trisolfuro (Figure A3a-b);
- non identificata (Figure A4 e A5);
- dimetile tetrasolfuro (Figura A6);
- 1-tetradecene (Figura A7);
- dodecano (Figura A8);
- 1-pentadecene (Figura A9);
- 1-esadecene (Figura A10);
- dibutile ftalato (Figura A11).



PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1bis 823 (5.515) Cm (821:826)

Scan EH+  
3.50e5



PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1bis 823 (5.515) Cm (821:826)

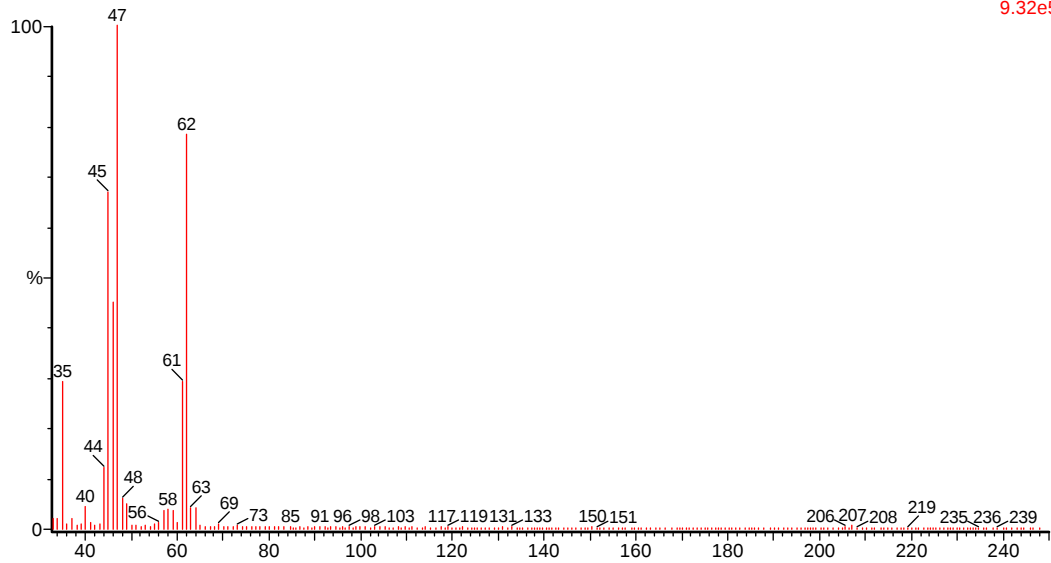
Scan EH+

| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | %TIC |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|--------|------|------|
| 1:  | 33   | 1.09e4 | 3.11   | 0.63  | 28: | 60   | 4.95e3 | 1.41  | 0.29  | 55: | 85   | 4.37e2 | 0.12 | 0.03 | 82:  | 112  | 1.54e3 | 0.44 | 0    | 86:  | 86   | 1.67e3 | 0.48 | 0.10 |
| 2:  | 34   | 9.67e3 | 2.77   | 0.56  | 29: | 61   | 1.04e5 | 29.69 | 6.01  | 56: | 86   | 1.67e3 | 0.48 | 0.10 | 83:  | 112  | 2.12e2 | 0.06 | 0    | 87:  | 87   | 1.86e3 | 0.53 | 0.11 |
| 3:  | 35   | 1.05e5 | 29.94  | 6.06  | 30: | 62   | 2.74e5 | 78.23 | 15.82 | 57: | 87   | 1.86e3 | 0.53 | 0.11 | 84:  | 113  | 1.23e3 | 0.35 | 0    | 88:  | 88   | 1.84e3 | 0.53 | 0.11 |
| 4:  | 36   | 5.15e3 | 1.47   | 0.30  | 31: | 63   | 1.58e4 | 4.52  | 0.91  | 58: | 88   | 1.84e3 | 0.53 | 0.11 | 85:  | 114  | 2.25e2 | 0.06 | 0    | 89:  | 89   | 1.65e3 | 0.47 | 0.10 |
| 5:  | 37   | 9.16e3 | 2.62   | 0.53  | 32: | 64   | 1.64e4 | 4.70  | 0.95  | 59: | 89   | 1.65e3 | 0.47 | 0.10 | 86:  | 114  | 9.15e2 | 0.26 | 0    | 90:  | 90   | 4.22e2 | 0.12 | 0.02 |
| 6:  | 38   | 4.39e3 | 1.26   | 0.25  | 33: | 65   | 3.96e3 | 1.13  | 0.23  | 60: | 90   | 4.22e2 | 0.12 | 0.02 | 87:  | 115  | 2.29e3 | 0.66 | 0    | 91:  | 91   | 2.67e3 | 0.76 | 0.15 |
| 7:  | 39   | 8.21e3 | 2.35   | 0.48  | 34: | 66   | 3.53e3 | 1.01  | 0.20  | 61: | 91   | 2.67e3 | 0.76 | 0.15 | 88:  | 116  | 3.44e2 | 0.10 | 0    | 92:  | 92   | 1.61e3 | 0.46 | 0.09 |
| 8:  | 40   | 2.88e4 | 8.25   | 1.67  | 35: | 67   | 3.04e3 | 0.87  | 0.18  | 62: | 92   | 1.61e3 | 0.46 | 0.09 | 89:  | 117  | 1.42e3 | 0.40 | 0    | 93:  | 93   | 5.18e2 | 0.15 | 0.03 |
| 9:  | 41   | 8.54e3 | 2.44   | 0.49  | 36: | 68   | 2.53e3 | 0.72  | 0.15  | 63: | 93   | 5.18e2 | 0.15 | 0.03 | 90:  | 118  | 1.18e3 | 0.34 | 0    | 94:  | 93   | 1.66e3 | 0.47 | 0.10 |
| 10: | 42   | 5.99e3 | 1.71   | 0.35  | 37: | 69   | 6.08e3 | 1.74  | 0.35  | 64: | 93   | 1.66e3 | 0.47 | 0.10 | 91:  | 119  | 1.37e3 | 0.39 | 0    | 95:  | 94   | 2.01e3 | 0.57 | 0.12 |
| 11: | 43   | 6.91e3 | 1.98   | 0.40  | 38: | 70   | 3.87e3 | 1.11  | 0.22  | 65: | 94   | 2.01e3 | 0.57 | 0.12 | 92:  | 120  | 8.52e2 | 0.24 | 0    | 96:  | 95   | 7.73e2 | 0.22 | 0.04 |
| 12: | 44   | 6.29e4 | 18.00  | 3.64  | 39: | 71   | 2.62e3 | 0.75  | 0.15  | 66: | 95   | 2.75e3 | 0.22 | 0.04 | 93:  | 121  | 4.71e2 | 0.13 | 0    | 97:  | 96   | 2.86e3 | 0.82 | 0.17 |
| 13: | 45   | 2.32e5 | 66.33  | 13.42 | 40: | 72   | 3.61e2 | 0.10  | 0.02  | 67: | 96   | 2.86e3 | 0.82 | 0.17 | 94:  | 121  | 1.29e3 | 0.37 | 0    | 98:  | 97   | 1.69e3 | 0.48 | 0.10 |
| 14: | 46   | 1.58e5 | 45.09  | 9.12  | 41: | 72   | 1.68e3 | 0.48  | 0.10  | 68: | 97   | 1.69e3 | 0.48 | 0.10 | 95:  | 122  | 1.66e3 | 0.48 | 0    | 99:  | 98   | 1.59e3 | 0.46 | 0.09 |
| 15: | 47   | 3.50e5 | 100.00 | 20.23 | 42: | 73   | 2.54e3 | 0.73  | 0.15  | 69: | 98   | 1.59e3 | 0.46 | 0.09 | 96:  | 123  | 1.22e3 | 0.35 | 0    | 100: | 99   | 2.25e3 | 0.64 | 0.13 |
| 16: | 48   | 2.42e4 | 6.91   | 1.40  | 43: | 74   | 2.38e3 | 0.68  | 0.14  | 70: | 99   | 2.25e3 | 0.64 | 0.13 | 97:  | 124  | 8.10e1 | 0.02 | 0    | 101: | 100  | 7.28e2 | 0.21 | 0.04 |
| 17: | 49   | 1.89e4 | 5.40   | 1.09  | 44: | 75   | 3.24e3 | 0.93  | 0.19  | 71: | 100  | 7.28e2 | 0.21 | 0.04 | 98:  | 125  | 7.40e2 | 0.21 | 0    | 102: | 101  | 2.26e3 | 0.65 | 0.13 |
| 18: | 50   | 4.72e3 | 1.35   | 0.27  | 45: | 76   | 1.59e3 | 0.45  | 0.09  | 72: | 101  | 2.26e3 | 0.65 | 0.13 | 99:  | 126  | 9.03e2 | 0.26 | 0    | 103: | 102  | 1.28e3 | 0.37 | 0.07 |
| 19: | 51   | 4.67e3 | 1.34   | 0.27  | 46: | 77   | 3.06e3 | 0.88  | 0.18  | 73: | 102  | 1.28e3 | 0.37 | 0.07 | 100: | 126  | 4.83e2 | 0.14 | 0    | 104: | 103  | 1.54e3 | 0.44 | 0.09 |
| 20: | 52   | 5.35e3 | 1.01   | 0.20  | 47: | 78   | 2.64e3 | 0.76  | 0.15  | 74: | 103  | 1.54e3 | 0.44 | 0.09 | 101: | 127  | 1.15e3 | 0.33 | 0    | 105: | 104  | 1.27e3 | 0.36 | 0.07 |
| 21: | 53   | 3.75e3 | 1.07   | 0.22  | 48: | 79   | 2.14e3 | 0.61  | 0.12  | 75: | 104  | 1.27e3 | 0.36 | 0.07 | 102: | 128  | 8.98e2 | 0.26 | 0    | 106: | 105  | 1.71e3 | 0.49 | 0.10 |
| 22: | 54   | 3.37e3 | 0.96   | 0.19  | 49: | 80   | 1.86e3 | 0.53  | 0.11  | 76: | 105  | 1.71e3 | 0.49 | 0.10 | 103: | 129  | 9.42e2 | 0.27 | 0    | 107: | 106  | 9.95e2 | 0.28 | 0.06 |
| 23: | 55   | 4.58e3 | 1.31   | 0.26  | 50: | 81   | 2.58e3 | 0.74  | 0.15  | 77: | 106  | 9.95e2 | 0.28 | 0.06 | 104: | 130  | 5.07e2 | 0.14 | 0    | 108: | 107  | 1.79e3 | 0.51 | 0.10 |
| 24: | 56   | 6.47e3 | 1.85   | 0.37  | 51: | 82   | 2.38e3 | 0.68  | 0.14  | 78: | 107  | 1.79e3 | 0.51 | 0.10 | 105: | 131  | 1.80e3 | 0.51 | 0    | 109: | 108  | 2.13e3 | 0.61 | 0.12 |
| 25: | 57   | 1.33e4 | 3.80   | 0.77  | 52: | 83   | 2.04e2 | 0.06  | 0.01  | 79: | 108  | 2.13e3 | 0.61 | 0.12 | 106: | 132  | 1.33e3 | 0.38 | 0    | 110: | 109  | 1.05e3 | 0.30 | 0.06 |
| 26: | 58   | 1.43e4 | 4.08   | 0.82  | 53: | 84   | 2.48e3 | 0.71  | 0.14  | 80: | 110  | 1.05e3 | 0.30 | 0.06 | 107: | 133  | 1.46e3 | 0.42 | 0    | 111: | 110  | 1.61e3 | 0.46 | 0.09 |
| 27: | 59   | 1.15e4 | 3.29   | 0.67  | 54: | 85   | 1.90e3 | 0.54  | 0.11  | 81: | 111  | 1.61e3 | 0.46 | 0.09 | 108: | 134  | 7.35e2 | 0.21 | 0    |      |      |        |      |      |

**BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 2ter 823 (5.515) Cm (821:826)

Scan EI+  
9.32e5



**BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 2ter 823 (5.515) Cm (821:826)

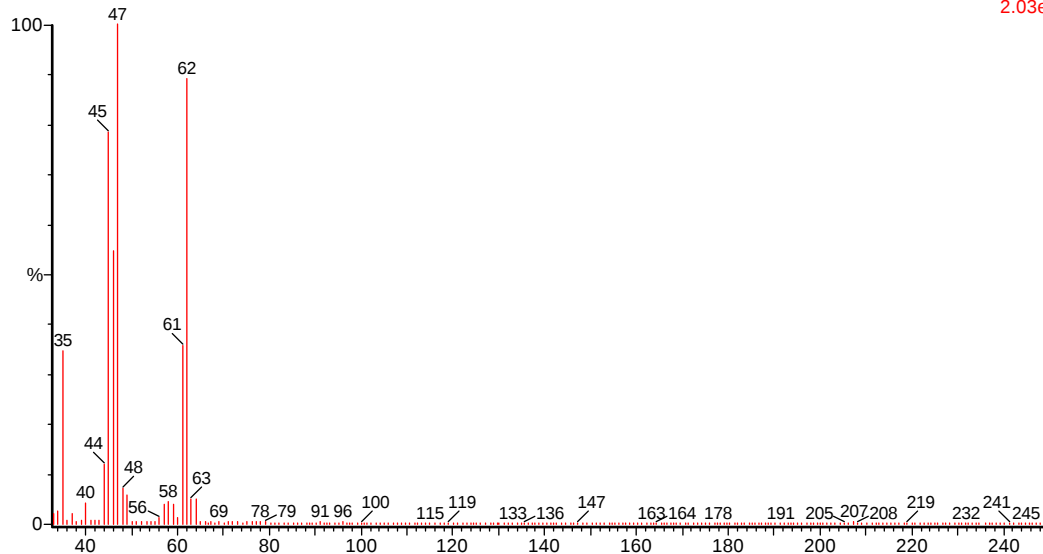
Scan EI+

| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | %TIC |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|------|------|------|------|--------|------|------|
| 1:  | 33   | 1.81e4 | 1.95   | 0.45  | 28: | 60   | 9.79e3 | 1.05  | 0.24  | 55: | 87   | 2.55e3 | 0.27 | 0.06 | 82:  | 110  | 6.14e2 | 0.07 | 0    |
| 2:  | 34   | 1.83e4 | 1.96   | 0.46  | 29: | 61   | 2.73e5 | 29.24 | 6.80  | 56: | 88   | 8.76e2 | 0.09 | 0.02 | 83:  | 111  | 1.30e3 | 0.14 | 0    |
| 3:  | 35   | 2.71e5 | 29.03  | 6.75  | 30: | 62   | 7.29e5 | 78.26 | 18.19 | 57: | 89   | 2.32e3 | 0.25 | 0.06 | 84:  | 112  | 1.13e3 | 0.12 | 0    |
| 4:  | 36   | 7.10e3 | 0.76   | 0.18  | 31: | 63   | 3.77e4 | 4.04  | 0.94  | 58: | 89   | 3.39e2 | 0.04 | 0.01 | 85:  | 113  | 9.18e2 | 0.10 | 0    |
| 5:  | 37   | 1.65e4 | 1.77   | 0.41  | 32: | 64   | 3.62e4 | 3.89  | 0.90  | 59: | 90   | 1.30e3 | 0.14 | 0.03 | 86:  | 114  | 1.49e3 | 0.16 | 0    |
| 6:  | 38   | 5.04e3 | 0.54   | 0.13  | 33: | 65   | 4.47e3 | 0.48  | 0.11  | 60: | 91   | 3.04e3 | 0.33 | 0.08 | 87:  | 115  | 1.16e3 | 0.12 | 0    |
| 7:  | 39   | 7.37e3 | 0.79   | 0.18  | 34: | 66   | 3.43e3 | 0.37  | 0.09  | 61: | 92   | 1.60e3 | 0.17 | 0.04 | 88:  | 116  | 8.54e2 | 0.09 | 0    |
| 8:  | 40   | 4.00e4 | 4.29   | 1.00  | 35: | 67   | 3.24e3 | 0.35  | 0.08  | 62: | 93   | 1.40e1 | 0.00 | 0.00 | 89:  | 117  | 1.80e3 | 0.19 | 0    |
| 9:  | 41   | 9.21e3 | 0.99   | 0.23  | 36: | 68   | 1.82e3 | 0.20  | 0.05  | 63: | 93   | 2.27e3 | 0.24 | 0.06 | 90:  | 118  | 3.09e2 | 0.03 | 0    |
| 10: | 42   | 5.57e3 | 0.60   | 0.14  | 37: | 69   | 6.81e3 | 0.73  | 0.17  | 64: | 95   | 2.35e3 | 0.25 | 0.06 | 91:  | 119  | 1.53e3 | 0.16 | 0    |
| 11: | 43   | 8.55e3 | 0.92   | 0.21  | 38: | 70   | 2.81e3 | 0.30  | 0.07  | 65: | 95   | 1.04e3 | 0.11 | 0.03 | 92:  | 120  | 9.02e2 | 0.10 | 0    |
| 12: | 44   | 1.12e5 | 11.98  | 2.78  | 39: | 71   | 2.82e3 | 0.30  | 0.07  | 66: | 96   | 3.17e3 | 0.34 | 0.08 | 93:  | 121  | 7.51e2 | 0.08 | 0    |
| 13: | 45   | 6.23e5 | 66.85  | 15.54 | 40: | 72   | 2.10e3 | 0.23  | 0.05  | 67: | 97   | 7.80e1 | 0.01 | 0.00 | 94:  | 122  | 4.15e2 | 0.04 | 0    |
| 14: | 46   | 4.19e5 | 44.93  | 10.44 | 41: | 73   | 3.90e3 | 0.42  | 0.10  | 68: | 98   | 2.23e3 | 0.24 | 0.06 | 95:  | 122  | 1.43e3 | 0.15 | 0    |
| 15: | 47   | 9.32e5 | 100.00 | 23.25 | 42: | 74   | 2.15e3 | 0.23  | 0.05  | 69: | 98   | 4.60e2 | 0.05 | 0.01 | 96:  | 123  | 1.01e3 | 0.11 | 0    |
| 16: | 48   | 5.57e4 | 5.98   | 1.39  | 43: | 75   | 2.63e3 | 0.28  | 0.07  | 70: | 99   | 1.66e3 | 0.18 | 0.04 | 97:  | 124  | 9.24e2 | 0.10 | 0    |
| 17: | 49   | 4.47e4 | 4.79   | 1.11  | 44: | 76   | 1.96e3 | 0.21  | 0.05  | 71: | 100  | 2.23e3 | 0.24 | 0.06 | 98:  | 125  | 1.83e2 | 0.02 | 0    |
| 18: | 50   | 5.88e3 | 0.63   | 0.15  | 45: | 77   | 2.48e3 | 0.27  | 0.06  | 72: | 101  | 1.52e3 | 0.16 | 0.04 | 99:  | 126  | 8.97e2 | 0.10 | 0    |
| 19: | 51   | 4.58e3 | 0.49   | 0.11  | 46: | 78   | 2.74e3 | 0.29  | 0.07  | 73: | 102  | 1.23e3 | 0.13 | 0.03 | 100: | 126  | 1.79e2 | 0.02 | 0    |
| 20: | 52   | 3.72e3 | 0.40   | 0.09  | 47: | 79   | 2.77e3 | 0.30  | 0.07  | 74: | 103  | 2.00e3 | 0.21 | 0.05 | 101: | 127  | 1.09e3 | 0.12 | 0    |
| 21: | 53   | 4.05e3 | 0.43   | 0.10  | 48: | 80   | 1.99e3 | 0.21  | 0.05  | 75: | 104  | 1.42e3 | 0.15 | 0.04 | 102: | 128  | 7.40e2 | 0.08 | 0    |
| 22: | 54   | 2.40e3 | 0.26   | 0.06  | 49: | 81   | 2.12e3 | 0.23  | 0.05  | 76: | 105  | 1.85e3 | 0.20 | 0.05 | 103: | 129  | 7.60e2 | 0.08 | 0    |
| 23: | 55   | 6.45e3 | 0.69   | 0.16  | 50: | 82   | 2.21e3 | 0.24  | 0.06  | 77: | 106  | 1.00e3 | 0.11 | 0.02 | 104: | 130  | 1.10e3 | 0.12 | 0    |
| 24: | 56   | 1.05e4 | 1.12   | 0.26  | 51: | 83   | 2.37e3 | 0.25  | 0.06  | 78: | 107  | 8.73e2 | 0.09 | 0.02 | 105: | 131  | 1.94e3 | 0.21 | 0    |
| 25: | 57   | 3.13e4 | 3.36   | 0.78  | 52: | 85   | 3.48e3 | 0.37  | 0.09  | 79: | 108  | 1.40e3 | 0.15 | 0.03 | 106: | 132  | 7.29e2 | 0.08 | 0    |
| 26: | 58   | 3.59e4 | 3.85   | 0.90  | 53: | 85   | 2.01e2 | 0.02  | 0.01  | 80: | 109  | 1.01e2 | 0.01 | 0.00 | 107: | 133  | 1.80e3 | 0.19 | 0    |
| 27: | 59   | 3.15e4 | 3.39   | 0.79  | 54: | 86   | 1.02e3 | 0.11  | 0.03  | 81: | 110  | 1.36e3 | 0.15 | 0.03 | 108: | 134  | 1.18e3 | 0.13 | 0    |

**Figura A1b. Spettri di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco A(T<sub>R</sub> = 5,515) trovato nel campione 2 (Bogliasco), che sono simili a quelli registrati per lo stesso picco nei campioni 1 (Pontetto) e 3 (Spiaggia Bai).  
Struttura ipotizzata: dimetile solfuro (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S) MW = 62,13**

**SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 3bis 820 (5.494) Cm (818:824)

Scan E1+  
2.03e6**SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 3bis 820 (5.494) Cm (818:824)

Scan E1+

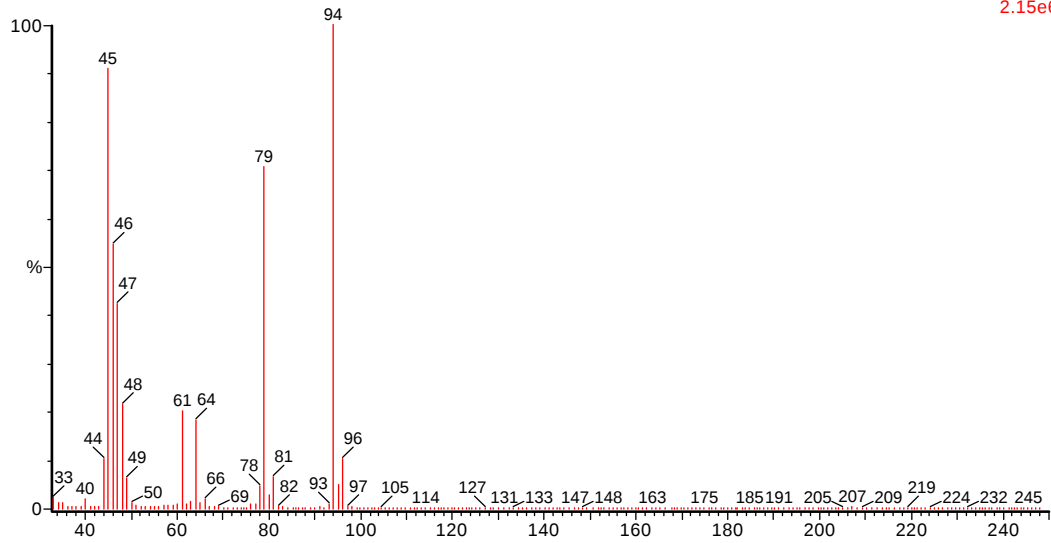
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | %TIC |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|--------|------|------|
| 1:  | 33   | 3.96e4 | 1.94   | 0.42  | 28: | 60   | 2.22e4 | 1.09  | 0.23  | 55: | 86   | 2.06e3 | 0.10 | 0.02 | 82:  | 109  | 7.90e2 | 0.04 | 0.04 | 83:  | 110  | 1.06e3 | 0.05 | 0.05 |
| 2:  | 34   | 4.63e4 | 2.28   | 0.49  | 29: | 61   | 7.22e5 | 35.50 | 7.64  | 56: | 87   | 1.46e3 | 0.07 | 0.02 | 84:  | 111  | 1.48e3 | 0.07 | 0.07 | 85:  | 112  | 5.40e2 | 0.03 | 0.03 |
| 3:  | 35   | 7.04e5 | 34.61  | 7.45  | 30: | 62   | 1.81e6 | 88.96 | 19.15 | 57: | 88   | 1.76e3 | 0.09 | 0.02 | 86:  | 112  | 1.71e3 | 0.08 | 0.08 | 87:  | 113  | 1.28e3 | 0.06 | 0.06 |
| 4:  | 36   | 1.12e4 | 0.55   | 0.12  | 31: | 63   | 9.57e4 | 4.70  | 1.01  | 58: | 89   | 2.50e2 | 0.01 | 0.00 | 88:  | 114  | 9.03e2 | 0.04 | 0.04 | 89:  | 115  | 2.38e3 | 0.12 | 0.12 |
| 5:  | 37   | 3.63e4 | 1.79   | 0.38  | 32: | 64   | 9.57e4 | 4.70  | 1.01  | 59: | 89   | 2.25e3 | 0.11 | 0.02 | 90:  | 116  | 8.48e2 | 0.04 | 0.04 | 91:  | 117  | 1.37e3 | 0.07 | 0.07 |
| 6:  | 38   | 4.38e3 | 0.22   | 0.05  | 33: | 65   | 6.57e3 | 0.32  | 0.07  | 60: | 90   | 1.03e3 | 0.05 | 0.01 | 92:  | 118  | 1.36e3 | 0.07 | 0.07 | 93:  | 119  | 1.81e3 | 0.09 | 0.09 |
| 7:  | 39   | 1.02e4 | 0.50   | 0.11  | 34: | 66   | 3.20e3 | 0.16  | 0.03  | 61: | 91   | 2.91e3 | 0.14 | 0.03 | 94:  | 120  | 1.64e3 | 0.08 | 0.08 | 95:  | 121  | 7.17e2 | 0.04 | 0.04 |
| 8:  | 40   | 8.05e4 | 3.96   | 0.85  | 35: | 67   | 2.95e2 | 0.01  | 0.00  | 62: | 92   | 1.45e3 | 0.07 | 0.02 | 96:  | 122  | 1.00e3 | 0.05 | 0.05 | 97:  | 123  | 6.50e2 | 0.03 | 0.03 |
| 9:  | 41   | 1.11e4 | 0.54   | 0.12  | 36: | 67   | 3.78e3 | 0.19  | 0.04  | 63: | 93   | 2.17e2 | 0.01 | 0.00 | 98:  | 124  | 1.22e3 | 0.06 | 0.06 | 99:  | 125  | 1.26e2 | 0.01 | 0.01 |
| 10: | 42   | 8.42e3 | 0.41   | 0.09  | 37: | 68   | 1.62e3 | 0.08  | 0.02  | 64: | 93   | 2.03e3 | 0.10 | 0.02 | 100: | 125  | 9.86e2 | 0.05 | 0.05 | 101: | 126  | 1.04e3 | 0.05 | 0.05 |
| 11: | 43   | 1.14e4 | 0.56   | 0.12  | 38: | 69   | 7.45e3 | 0.37  | 0.08  | 65: | 94   | 1.99e3 | 0.10 | 0.02 | 102: | 127  | 1.36e3 | 0.07 | 0.07 | 103: | 128  | 1.12e3 | 0.06 | 0.06 |
| 12: | 44   | 2.40e5 | 11.77  | 2.53  | 39: | 70   | 2.52e3 | 0.12  | 0.03  | 66: | 95   | 2.02e3 | 0.10 | 0.02 | 104: | 129  | 7.12e2 | 0.03 | 0.03 | 105: | 130  | 2.83e2 | 0.01 | 0.01 |
| 13: | 45   | 1.60e6 | 78.47  | 16.89 | 40: | 71   | 2.89e3 | 0.14  | 0.03  | 67: | 96   | 3.07e3 | 0.15 | 0.03 | 106: | 130  | 8.77e2 | 0.04 | 0.04 | 107: | 131  | 1.73e3 | 0.09 | 0.09 |
| 14: | 46   | 1.11e6 | 54.64  | 11.76 | 41: | 72   | 2.73e3 | 0.13  | 0.03  | 68: | 97   | 1.68e3 | 0.08 | 0.02 | 108: | 132  | 5.06e2 | 0.02 | 0.02 |      |      |        |      |      |
| 15: | 47   | 2.03e6 | 100.00 | 21.52 | 42: | 73   | 4.02e3 | 0.20  | 0.04  | 69: | 98   | 1.32e2 | 0.01 | 0.00 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 16: | 48   | 1.43e5 | 7.04   | 1.52  | 43: | 74   | 2.43e3 | 0.12  | 0.03  | 70: | 98   | 1.90e3 | 0.09 | 0.02 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 17: | 49   | 1.14e5 | 5.61   | 1.21  | 44: | 75   | 3.06e3 | 0.15  | 0.03  | 71: | 99   | 9.45e2 | 0.05 | 0.01 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 18: | 50   | 7.66e3 | 0.38   | 0.08  | 45: | 76   | 3.09e3 | 0.15  | 0.03  | 72: | 100  | 2.37e3 | 0.12 | 0.03 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 19: | 51   | 4.47e3 | 0.22   | 0.05  | 46: | 77   | 2.94e3 | 0.14  | 0.03  | 73: | 101  | 1.85e2 | 0.01 | 0.00 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 20: | 52   | 3.64e3 | 0.18   | 0.04  | 47: | 78   | 4.08e3 | 0.20  | 0.04  | 74: | 101  | 1.13e3 | 0.06 | 0.01 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 21: | 53   | 4.45e3 | 0.22   | 0.05  | 48: | 79   | 2.86e3 | 0.14  | 0.03  | 75: | 102  | 1.41e3 | 0.07 | 0.01 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 22: | 54   | 3.03e3 | 0.15   | 0.03  | 49: | 80   | 2.55e3 | 0.13  | 0.03  | 76: | 103  | 1.49e3 | 0.07 | 0.02 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 23: | 55   | 6.29e3 | 0.31   | 0.07  | 50: | 81   | 1.42e3 | 0.07  | 0.02  | 77: | 104  | 1.15e3 | 0.06 | 0.01 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 24: | 56   | 2.17e4 | 1.07   | 0.23  | 51: | 82   | 2.35e3 | 0.12  | 0.02  | 78: | 105  | 1.43e3 | 0.07 | 0.02 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 25: | 57   | 7.54e4 | 3.71   | 0.80  | 52: | 83   | 2.59e3 | 0.13  | 0.03  | 79: | 106  | 1.27e3 | 0.06 | 0.01 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 26: | 58   | 8.83e4 | 4.34   | 0.93  | 53: | 84   | 2.32e3 | 0.11  | 0.02  | 80: | 107  | 1.51e3 | 0.07 | 0.02 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |
| 27: | 59   | 7.63e4 | 3.75   | 0.81  | 54: | 85   | 2.13e3 | 0.10  | 0.02  | 81: | 108  | 1.58e3 | 0.08 | 0.02 |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |

**Figura A1c. Spettri di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco A ( $T_R = 5,494$ ) trovato nel campione 3 (Spiaggia Bai), che sono simili a quelli registrati per lo stesso picco nei campioni 1(Pontetto) e 2(Bogliasco). Struttura ipotizzata: dimetile solfuro ( $C_2H_6S$ ) MW = 62,13**

**BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 2bis 1369 (9.156) Cm (1366:1374)

Scan EI+  
2.15e6



**BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 2bis 1369 (9.156) Cm (1366:1374)

Scan EI+

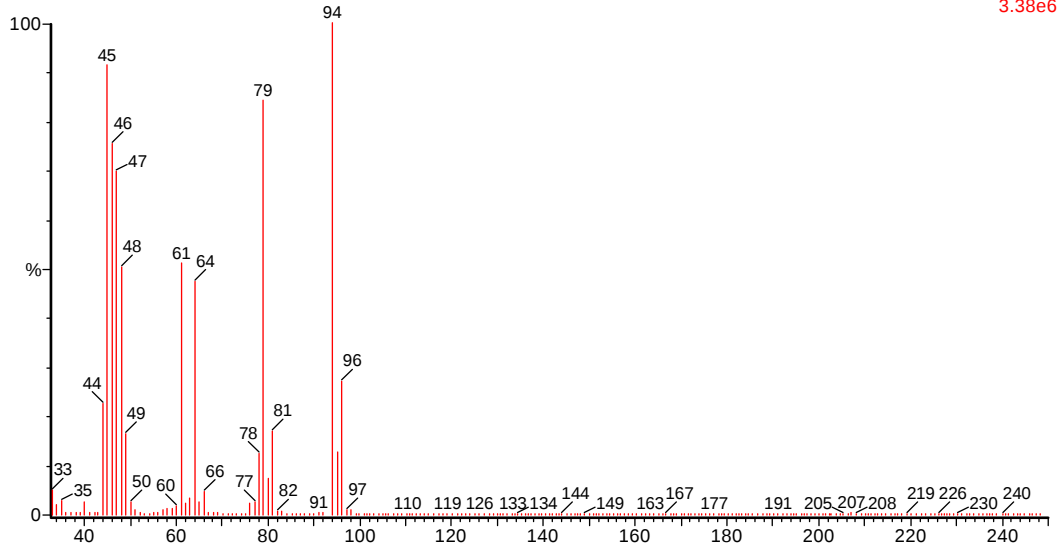
| No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No   | Mass | Inten  | %BPI | %TIC |
|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|--------|-------|------|------|--------|------|------|
| 1:  | 33   | 4.41e4 | 2.05  | 0.42  | 28: | 60   | 1.53e4 | 0.71  | 0.14  | 55: | 86   | 1.06e2 | 0.00   | 0.00  | 82:  | 110  | 7.53e2 | 0.04 | 0.01 |
| 2:  | 34   | 2.02e4 | 0.94  | 0.19  | 29: | 61   | 4.32e5 | 20.06 | 4.08  | 56: | 86   | 2.41e3 | 0.11   | 0.02  | 83:  | 111  | 1.65e3 | 0.08 | 0.01 |
| 3:  | 35   | 2.58e4 | 1.20  | 0.24  | 30: | 62   | 2.01e4 | 0.93  | 0.19  | 57: | 87   | 9.80e2 | 0.05   | 0.01  | 84:  | 112  | 3.29e2 | 0.02 | 0.01 |
| 4:  | 36   | 4.70e3 | 0.22  | 0.04  | 31: | 63   | 2.80e4 | 1.30  | 0.26  | 58: | 88   | 1.90e3 | 0.09   | 0.02  | 85:  | 112  | 1.11e3 | 0.05 | 0.01 |
| 5:  | 37   | 5.05e3 | 0.23  | 0.05  | 32: | 64   | 3.90e5 | 18.14 | 3.69  | 59: | 89   | 1.96e3 | 0.09   | 0.02  | 86:  | 113  | 1.06e3 | 0.05 | 0.01 |
| 6:  | 38   | 4.14e3 | 0.19  | 0.04  | 33: | 65   | 2.06e4 | 0.96  | 0.19  | 60: | 90   | 1.59e3 | 0.07   | 0.02  | 87:  | 114  | 1.74e3 | 0.08 | 0.01 |
| 7:  | 39   | 7.29e3 | 0.34  | 0.07  | 34: | 66   | 3.82e4 | 1.77  | 0.36  | 61: | 91   | 4.79e3 | 0.22   | 0.05  | 88:  | 115  | 1.37e3 | 0.06 | 0.01 |
| 8:  | 40   | 4.03e4 | 1.87  | 0.38  | 35: | 67   | 3.81e3 | 0.18  | 0.04  | 62: | 92   | 2.63e3 | 0.12   | 0.02  | 89:  | 116  | 6.93e2 | 0.03 | 0.01 |
| 9:  | 41   | 7.90e3 | 0.37  | 0.07  | 36: | 68   | 3.24e3 | 0.15  | 0.03  | 63: | 93   | 1.57e4 | 0.73   | 0.15  | 90:  | 117  | 1.29e3 | 0.06 | 0.01 |
| 10: | 42   | 6.33e3 | 0.29  | 0.06  | 37: | 69   | 6.12e3 | 0.28  | 0.06  | 64: | 94   | 2.15e6 | 100.00 | 20.33 | 91:  | 118  | 1.43e2 | 0.01 | 0.01 |
| 11: | 43   | 7.41e3 | 0.34  | 0.07  | 38: | 70   | 2.29e3 | 0.11  | 0.02  | 65: | 95   | 1.02e5 | 4.76   | 0.97  | 92:  | 118  | 9.97e2 | 0.05 | 0.01 |
| 12: | 44   | 2.20e5 | 10.23 | 2.08  | 39: | 71   | 2.13e3 | 0.10  | 0.02  | 66: | 96   | 2.21e5 | 10.26  | 2.09  | 93:  | 119  | 1.63e3 | 0.08 | 0.01 |
| 13: | 45   | 1.96e6 | 90.92 | 18.49 | 40: | 72   | 2.54e3 | 0.12  | 0.02  | 67: | 97   | 8.52e3 | 0.40   | 0.08  | 94:  | 120  | 2.03e2 | 0.01 | 0.01 |
| 14: | 46   | 1.17e6 | 54.44 | 11.07 | 41: | 73   | 2.46e3 | 0.11  | 0.02  | 68: | 98   | 7.80e3 | 0.36   | 0.07  | 95:  | 120  | 1.08e3 | 0.05 | 0.01 |
| 15: | 47   | 9.06e5 | 42.12 | 8.56  | 42: | 74   | 8.26e2 | 0.04  | 0.01  | 69: | 99   | 1.45e3 | 0.07   | 0.01  | 96:  | 121  | 1.36e3 | 0.06 | 0.01 |
| 16: | 48   | 4.62e5 | 21.47 | 4.37  | 43: | 75   | 2.41e3 | 0.11  | 0.02  | 70: | 100  | 1.72e3 | 0.08   | 0.02  | 97:  | 122  | 7.12e2 | 0.03 | 0.01 |
| 17: | 49   | 1.33e5 | 6.20  | 1.26  | 44: | 75   | 9.39e2 | 0.04  | 0.01  | 71: | 101  | 7.20e2 | 0.03   | 0.01  | 98:  | 123  | 6.23e2 | 0.03 | 0.01 |
| 18: | 50   | 2.33e4 | 1.08  | 0.22  | 45: | 76   | 1.93e4 | 0.90  | 0.18  | 72: | 101  | 1.41e3 | 0.07   | 0.01  | 99:  | 124  | 9.51e2 | 0.04 | 0.01 |
| 19: | 51   | 8.83e3 | 0.41  | 0.08  | 46: | 77   | 1.94e4 | 0.90  | 0.18  | 73: | 102  | 7.58e2 | 0.04   | 0.01  | 100: | 124  | 4.34e2 | 0.02 | 0.01 |
| 20: | 52   | 3.71e3 | 0.17  | 0.04  | 47: | 78   | 1.00e5 | 4.65  | 0.95  | 74: | 103  | 1.51e3 | 0.07   | 0.01  | 101: | 125  | 1.13e3 | 0.05 | 0.01 |
| 21: | 53   | 3.39e3 | 0.16  | 0.03  | 48: | 79   | 1.52e6 | 70.66 | 14.37 | 75: | 104  | 1.64e2 | 0.01   | 0.00  | 102: | 126  | 1.10e3 | 0.05 | 0.01 |
| 22: | 54   | 3.30e3 | 0.15  | 0.03  | 49: | 80   | 5.70e4 | 2.65  | 0.54  | 76: | 105  | 1.80e3 | 0.08   | 0.02  | 103: | 127  | 1.74e3 | 0.08 | 0.01 |
| 23: | 55   | 5.11e3 | 0.24  | 0.05  | 50: | 81   | 1.37e5 | 6.37  | 1.29  | 77: | 105  | 6.17e2 | 0.03   | 0.01  | 104: | 128  | 9.28e2 | 0.04 | 0.01 |
| 24: | 56   | 6.19e3 | 0.29  | 0.06  | 51: | 82   | 5.29e3 | 0.25  | 0.05  | 78: | 106  | 1.73e3 | 0.08   | 0.02  | 105: | 129  | 4.35e2 | 0.02 | 0.01 |
| 25: | 57   | 1.08e4 | 0.50  | 0.10  | 52: | 83   | 4.94e3 | 0.23  | 0.05  | 79: | 107  | 4.55e2 | 0.02   | 0.00  | 106: | 130  | 1.40e3 | 0.07 | 0.01 |
| 26: | 58   | 1.04e4 | 0.48  | 0.10  | 53: | 84   | 2.05e3 | 0.10  | 0.02  | 80: | 108  | 1.29e3 | 0.06   | 0.01  | 107: | 131  | 2.13e3 | 0.10 | 0.01 |
| 27: | 59   | 9.78e3 | 0.45  | 0.09  | 54: | 85   | 2.22e3 | 0.10  | 0.02  | 81: | 109  | 7.85e2 | 0.04   | 0.01  | 108: | 132  | 1.15e3 | 0.05 | 0.01 |

**Figura A2a. Spettri di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco B ( $T_R = 9,156$ ) trovato nel campione 2 (Bogliasco), che sono simili a quelli registrati per lo stesso picco nel campione 3 (Spiaggia Bai). Struttura ipotizzata: dimetile disolfuro ( $C_2H_6S_2$ ) MW = 94,20**

SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 3bis 1364 (9.122) Cm (1361:1370)

Scan EI+  
3.38e6



SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 3bis 1364 (9.122) Cm (1361:1370)

Scan EI+

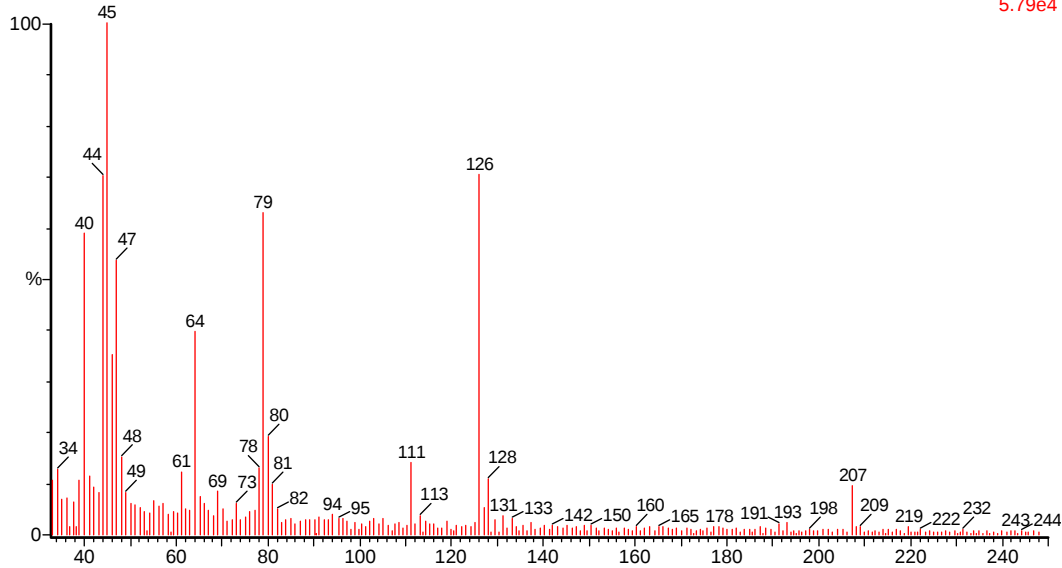
| No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|--------|-------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 33   | 1.60e5 | 4.75  | 0.65  | 28: | 60   | 5.60e4 | 1.66  | 0.23  | 55: | 87   | 1.40e3 | 0.04   | 0.01  | 82:  | 112  | 8.82e2 | 0.03 | C |
| 2:  | 34   | 6.48e4 | 1.92  | 0.26  | 29: | 61   | 1.72e6 | 50.94 | 6.97  | 56: | 88   | 4.06e3 | 0.12   | 0.02  | 83:  | 113  | 1.12e3 | 0.03 | C |
| 3:  | 35   | 9.35e4 | 2.77  | 0.38  | 30: | 62   | 7.43e4 | 2.20  | 0.30  | 57: | 89   | 1.85e3 | 0.05   | 0.01  | 84:  | 114  | 3.62e2 | 0.01 | C |
| 4:  | 36   | 6.65e3 | 0.20  | 0.03  | 31: | 63   | 1.08e5 | 3.20  | 0.44  | 58: | 90   | 2.38e3 | 0.07   | 0.01  | 85:  | 115  | 1.74e3 | 0.05 | C |
| 5:  | 37   | 7.79e3 | 0.23  | 0.03  | 32: | 64   | 1.60e6 | 47.46 | 6.50  | 59: | 91   | 1.15e4 | 0.34   | 0.05  | 86:  | 116  | 1.42e3 | 0.04 | C |
| 6:  | 38   | 5.23e3 | 0.15  | 0.02  | 33: | 65   | 7.79e4 | 2.31  | 0.32  | 60: | 92   | 5.19e3 | 0.15   | 0.02  | 87:  | 117  | 9.78e2 | 0.03 | C |
| 7:  | 39   | 8.76e3 | 0.26  | 0.04  | 34: | 66   | 1.54e5 | 4.56  | 0.62  | 61: | 94   | 3.38e6 | 100.00 | 13.69 | 88:  | 118  | 9.49e2 | 0.03 | C |
| 8:  | 40   | 7.77e4 | 2.30  | 0.31  | 35: | 67   | 9.26e3 | 0.27  | 0.04  | 62: | 95   | 4.20e5 | 12.45  | 1.70  | 89:  | 119  | 2.36e3 | 0.07 | C |
| 9:  | 41   | 1.13e4 | 0.33  | 0.05  | 36: | 68   | 7.13e3 | 0.21  | 0.03  | 63: | 96   | 9.08e5 | 26.89  | 3.68  | 90:  | 120  | 7.53e2 | 0.02 | C |
| 10: | 42   | 1.02e4 | 0.30  | 0.04  | 37: | 69   | 7.56e3 | 0.22  | 0.03  | 64: | 97   | 2.98e4 | 0.88   | 0.12  | 91:  | 121  | 1.37e3 | 0.04 | C |
| 11: | 43   | 5.78e3 | 0.17  | 0.02  | 38: | 70   | 3.69e3 | 0.11  | 0.01  | 65: | 98   | 2.60e4 | 0.77   | 0.11  | 92:  | 122  | 1.01e3 | 0.03 | C |
| 12: | 44   | 7.56e5 | 22.37 | 3.06  | 39: | 71   | 2.34e3 | 0.07  | 0.01  | 66: | 99   | 1.86e3 | 0.06   | 0.01  | 93:  | 123  | 8.25e2 | 0.02 | C |
| 13: | 45   | 3.09e6 | 91.42 | 12.51 | 40: | 72   | 2.21e3 | 0.07  | 0.01  | 67: | 100  | 2.00e3 | 0.06   | 0.01  | 94:  | 124  | 9.94e2 | 0.03 | C |
| 14: | 46   | 2.55e6 | 75.45 | 10.33 | 41: | 73   | 3.50e3 | 0.10  | 0.01  | 68: | 101  | 1.30e3 | 0.04   | 0.01  | 95:  | 125  | 1.09e3 | 0.03 | C |
| 15: | 47   | 2.36e6 | 69.79 | 9.55  | 42: | 74   | 1.62e3 | 0.05  | 0.01  | 69: | 102  | 1.29e2 | 0.00   | 0.00  | 96:  | 126  | 2.90e3 | 0.09 | C |
| 16: | 48   | 1.69e6 | 50.18 | 6.87  | 43: | 75   | 2.81e3 | 0.08  | 0.01  | 70: | 102  | 1.95e3 | 0.06   | 0.01  | 97:  | 127  | 1.49e3 | 0.04 | C |
| 17: | 49   | 5.48e5 | 16.21 | 2.22  | 44: | 76   | 7.32e4 | 2.17  | 0.30  | 71: | 103  | 1.84e3 | 0.05   | 0.01  | 98:  | 128  | 1.43e3 | 0.04 | C |
| 18: | 50   | 8.51e4 | 2.52  | 0.34  | 45: | 77   | 7.78e4 | 2.30  | 0.32  | 72: | 104  | 1.60e3 | 0.05   | 0.01  | 99:  | 129  | 5.41e2 | 0.02 | C |
| 19: | 51   | 2.27e4 | 0.67  | 0.09  | 46: | 78   | 4.11e5 | 12.18 | 1.67  | 73: | 105  | 1.19e3 | 0.04   | 0.00  | 100: | 130  | 9.17e2 | 0.03 | C |
| 20: | 52   | 4.92e3 | 0.15  | 0.02  | 47: | 79   | 2.84e6 | 84.21 | 11.53 | 74: | 106  | 3.42e2 | 0.01   | 0.00  | 101: | 131  | 5.10e1 | 0.00 | C |
| 21: | 53   | 4.07e3 | 0.12  | 0.02  | 48: | 80   | 2.42e5 | 7.17  | 0.98  | 75: | 106  | 1.27e3 | 0.04   | 0.01  | 102: | 131  | 2.17e3 | 0.06 | C |
| 22: | 54   | 4.24e3 | 0.13  | 0.02  | 49: | 81   | 5.66e5 | 16.77 | 2.30  | 76: | 107  | 2.17e3 | 0.06   | 0.01  | 103: | 132  | 8.46e2 | 0.03 | C |
| 23: | 55   | 6.38e3 | 0.19  | 0.03  | 50: | 82   | 1.76e4 | 0.52  | 0.07  | 77: | 108  | 1.20e3 | 0.04   | 0.00  | 104: | 133  | 2.36e3 | 0.07 | C |
| 24: | 56   | 1.22e4 | 0.36  | 0.05  | 51: | 83   | 1.69e4 | 0.50  | 0.07  | 78: | 109  | 1.09e3 | 0.03   | 0.00  | 105: | 134  | 4.90e1 | 0.00 | C |
| 25: | 57   | 2.69e4 | 0.80  | 0.11  | 52: | 84   | 2.36e3 | 0.07  | 0.01  | 79: | 110  | 2.17e3 | 0.06   | 0.01  | 106: | 134  | 1.29e3 | 0.04 | C |
| 26: | 58   | 3.48e4 | 1.03  | 0.14  | 53: | 85   | 1.94e3 | 0.06  | 0.01  | 80: | 111  | 8.90e1 | 0.00   | 0.00  | 107: | 135  | 5.31e2 | 0.02 | C |
| 27: | 59   | 3.28e4 | 0.97  | 0.13  | 54: | 86   | 2.01e3 | 0.06  | 0.01  | 81: | 112  | 1.89e3 | 0.06   | 0.01  | 108: | 136  | 1.26e3 | 0.04 | C |

Figura A2b. Spettri di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco B ( $T_R = 9,122$ ) trovato nel campione 3 (Spiaggia Bai), che sono simili a quelli registrati per lo stesso picco nel campione 2 (Bogliasco). Struttura ipotizzata: dimetile disolfuro ( $C_2H_6S_2$ ) MW = 94,20

**BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 2bis 3145 (20.999) Cm (3141:3149)

Scan EI+  
5.79e4



**BOGLIASCO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 2bis 3145 (20.999) Cm (3141:3149)

Scan EI+

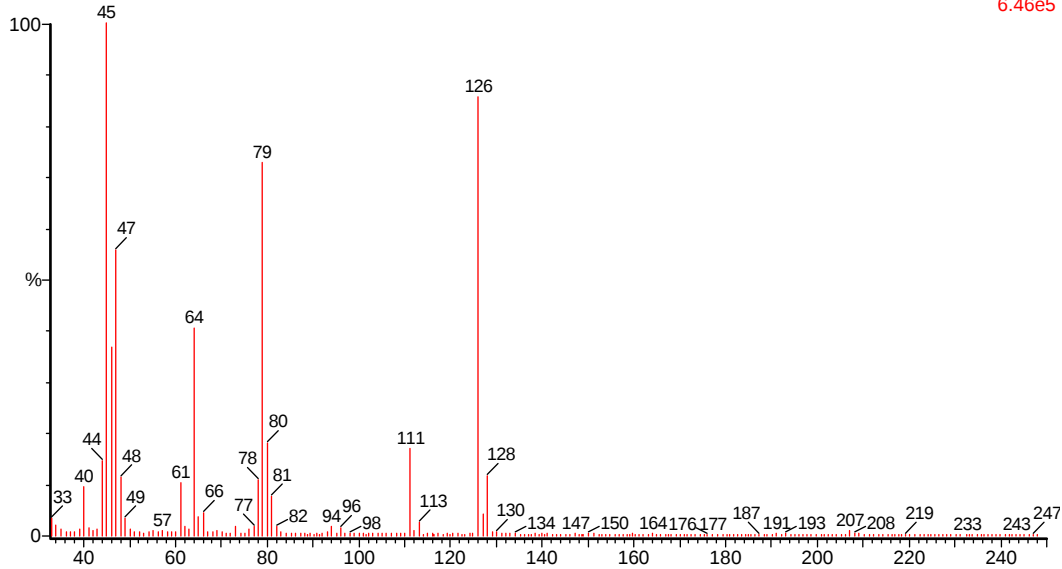
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC |
|-----|------|--------|--------|------|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|------|------|------|------|--------|-------|------|
| 1:  | 33   | 6.08e3 | 10.50  | 1.03 | 28: | 58   | 2.21e3 | 3.82  | 0.38 | 55: | 84   | 1.53e3 | 2.65 | 0.26 | 82:  | 109  | 1.29e3 | 2.24  | 0    |
| 2:  | 34   | 7.23e3 | 12.50  | 1.23 | 29: | 59   | 1.78e2 | 0.31  | 0.03 | 56: | 85   | 1.75e3 | 3.02 | 0.30 | 83:  | 109  | 6.43e2 | 1.11  | 0    |
| 3:  | 35   | 3.94e3 | 6.81   | 0.67 | 30: | 59   | 2.46e3 | 4.25  | 0.42 | 57: | 86   | 1.14e3 | 1.96 | 0.19 | 84:  | 110  | 9.89e2 | 1.71  | 0    |
| 4:  | 36   | 4.09e3 | 7.06   | 0.70 | 31: | 60   | 2.29e3 | 3.96  | 0.39 | 58: | 87   | 1.36e3 | 2.35 | 0.23 | 85:  | 111  | 8.02e3 | 13.86 | 1    |
| 5:  | 37   | 7.18e2 | 1.24   | 0.12 | 32: | 61   | 6.97e3 | 12.05 | 1.19 | 59: | 88   | 1.59e3 | 2.75 | 0.27 | 86:  | 112  | 1.05e3 | 1.82  | 0    |
| 6:  | 38   | 3.61e3 | 6.23   | 0.61 | 33: | 62   | 2.83e3 | 4.89  | 0.48 | 60: | 89   | 1.58e3 | 2.73 | 0.27 | 87:  | 113  | 2.02e3 | 3.50  | 0    |
| 7:  | 38   | 7.62e2 | 1.32   | 0.13 | 34: | 63   | 2.64e3 | 4.57  | 0.45 | 61: | 90   | 1.51e3 | 2.61 | 0.26 | 88:  | 114  | 1.56e2 | 0.27  | 0    |
| 8:  | 39   | 6.04e3 | 10.45  | 1.03 | 35: | 64   | 2.30e4 | 39.67 | 3.91 | 62: | 91   | 3.70e1 | 0.06 | 0.01 | 89:  | 114  | 1.34e3 | 2.32  | 0    |
| 9:  | 40   | 3.40e4 | 58.82  | 5.79 | 36: | 65   | 4.17e3 | 7.20  | 0.71 | 63: | 91   | 1.84e3 | 3.18 | 0.31 | 90:  | 115  | 1.11e3 | 1.91  | 0    |
| 10: | 41   | 6.47e3 | 11.18  | 1.10 | 37: | 66   | 3.33e3 | 5.76  | 0.57 | 64: | 92   | 1.53e3 | 2.65 | 0.26 | 91:  | 116  | 1.07e3 | 1.85  | 0    |
| 11: | 42   | 5.23e3 | 9.03   | 0.89 | 38: | 67   | 2.65e3 | 4.58  | 0.45 | 65: | 93   | 1.53e3 | 2.65 | 0.26 | 92:  | 117  | 6.93e2 | 1.20  | 0    |
| 12: | 43   | 4.68e3 | 8.10   | 0.80 | 39: | 68   | 2.08e3 | 3.59  | 0.35 | 66: | 94   | 2.12e3 | 3.66 | 0.36 | 93:  | 118  | 6.22e2 | 1.08  | 0    |
| 13: | 44   | 4.05e4 | 69.94  | 6.89 | 40: | 69   | 4.86e3 | 8.40  | 0.83 | 67: | 95   | 1.75e3 | 3.02 | 0.30 | 94:  | 119  | 1.42e3 | 2.46  | 0    |
| 14: | 45   | 5.79e4 | 100.00 | 9.85 | 41: | 70   | 2.85e3 | 4.92  | 0.48 | 68: | 96   | 1.63e3 | 2.82 | 0.28 | 95:  | 120  | 4.63e2 | 0.80  | 0    |
| 15: | 46   | 2.02e4 | 34.95  | 3.44 | 42: | 71   | 1.42e3 | 2.45  | 0.24 | 69: | 97   | 1.43e3 | 2.46 | 0.24 | 96:  | 121  | 2.78e2 | 0.48  | 0    |
| 16: | 47   | 3.09e4 | 53.43  | 5.26 | 43: | 72   | 1.48e3 | 2.56  | 0.25 | 70: | 98   | 4.86e2 | 0.84 | 0.08 | 97:  | 121  | 9.68e2 | 1.67  | 0    |
| 17: | 48   | 8.71e3 | 15.04  | 1.48 | 44: | 73   | 3.45e3 | 5.97  | 0.59 | 71: | 99   | 1.28e3 | 2.21 | 0.22 | 98:  | 122  | 8.22e2 | 1.42  | 0    |
| 18: | 49   | 4.64e3 | 8.02   | 0.79 | 45: | 74   | 1.51e3 | 2.60  | 0.26 | 72: | 100  | 5.02e2 | 0.87 | 0.09 | 99:  | 123  | 8.60e2 | 1.49  | 0    |
| 19: | 50   | 3.48e3 | 6.01   | 0.59 | 46: | 75   | 1.92e3 | 3.31  | 0.33 | 73: | 100  | 1.02e3 | 1.77 | 0.17 | 100: | 124  | 7.33e2 | 1.27  | 0    |
| 20: | 51   | 3.25e3 | 5.62   | 0.55 | 47: | 76   | 2.43e3 | 4.19  | 0.41 | 74: | 101  | 8.50e2 | 1.47 | 0.14 | 101: | 125  | 1.18e3 | 2.05  | 0    |
| 21: | 52   | 2.89e3 | 5.00   | 0.49 | 48: | 77   | 2.62e3 | 4.53  | 0.45 | 75: | 102  | 1.36e3 | 2.34 | 0.23 | 102: | 126  | 4.07e4 | 70.36 | 6    |
| 22: | 53   | 2.53e3 | 4.37   | 0.43 | 49: | 78   | 7.38e3 | 12.75 | 1.26 | 76: | 103  | 1.65e3 | 2.85 | 0.28 | 103: | 127  | 2.87e3 | 4.97  | 0    |
| 23: | 54   | 3.53e2 | 0.61   | 0.06 | 50: | 79   | 3.64e4 | 62.95 | 6.20 | 77: | 104  | 1.01e3 | 1.75 | 0.17 | 104: | 128  | 6.26e3 | 10.83 | 1    |
| 24: | 54   | 2.26e3 | 3.91   | 0.38 | 51: | 80   | 1.09e4 | 18.87 | 1.86 | 78: | 105  | 1.67e3 | 2.88 | 0.28 | 105: | 129  | 8.90e1 | 0.15  | 0    |
| 25: | 55   | 3.70e3 | 6.39   | 0.63 | 52: | 81   | 5.52e3 | 9.54  | 0.94 | 79: | 106  | 8.59e2 | 1.48 | 0.15 | 106: | 129  | 1.53e3 | 2.65  | 0    |
| 26: | 56   | 3.13e3 | 5.42   | 0.53 | 53: | 82   | 2.78e3 | 4.81  | 0.47 | 80: | 107  | 2.33e2 | 0.40 | 0.04 | 107: | 130  | 1.85e2 | 0.32  | 0    |
| 27: | 57   | 3.33e3 | 5.76   | 0.57 | 54: | 83   | 1.17e3 | 2.02  | 0.20 | 81: | 108  | 1.11e3 | 1.92 | 0.19 | 108: | 131  | 1.95e3 | 3.37  | 0    |

**Figura A3a. Spettri di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco C ( $T_R = 20,999$ ) trovato nel campione 2 (Bogliasco), che sono simili a quelli registrati per lo stesso picco nel campione 3 (Spiaggia Bai). Struttura ipotizzata: dimetile trisolfuro ( $C_2H_6S_3$ ) MW = 126,25**

SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 3bis 3140 (20.966) Cm (3136:3144)

Scan EI+  
6.46e5



SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 3bis 3140 (20.966) Cm (3136:3144)

Scan EI+

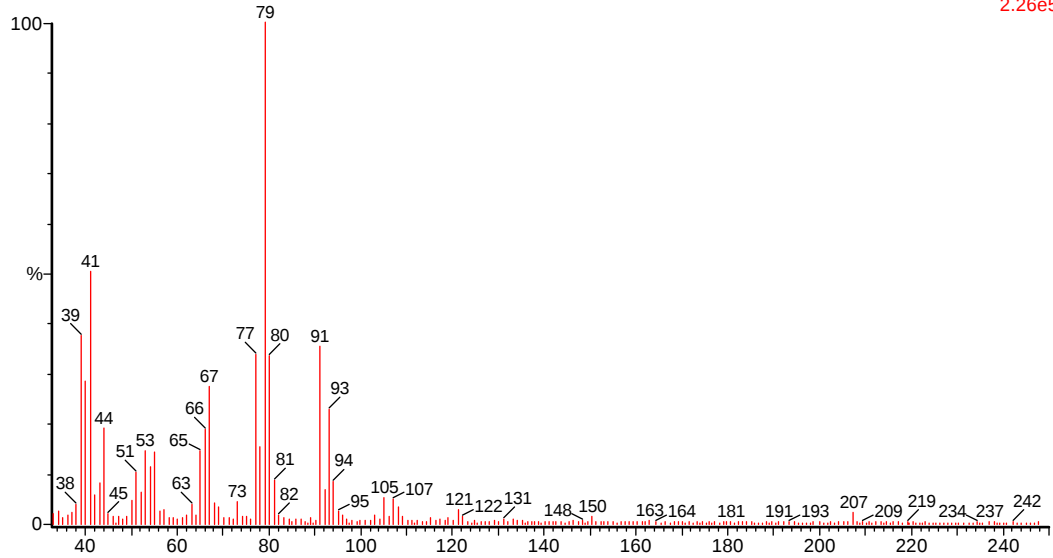
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|------|------|------|------|--------|-------|------|
| 1:  | 33   | 2.09e4 | 3.23   | 0.56  | 28: | 60   | 3.50e3 | 0.54  | 0.09  | 55: | 87   | 1.30e3 | 0.20 | 0.04 | 82:  | 111  | 1.08e5 | 16.79 | 2    |
| 2:  | 34   | 1.23e4 | 1.91   | 0.33  | 29: | 61   | 6.59e4 | 10.19 | 1.78  | 56: | 88   | 1.59e3 | 0.25 | 0.04 | 83:  | 112  | 5.01e3 | 0.78  | 0    |
| 3:  | 35   | 7.34e3 | 1.14   | 0.20  | 30: | 62   | 1.05e4 | 1.62  | 0.28  | 57: | 89   | 7.00e1 | 0.01 | 0.00 | 84:  | 113  | 1.54e4 | 2.39  | 0    |
| 4:  | 36   | 3.43e3 | 0.53   | 0.09  | 31: | 63   | 6.78e3 | 1.05  | 0.18  | 58: | 89   | 2.02e3 | 0.31 | 0.05 | 85:  | 114  | 8.52e2 | 0.13  | 0    |
| 5:  | 37   | 2.75e3 | 0.43   | 0.07  | 32: | 64   | 2.62e5 | 40.50 | 7.06  | 59: | 90   | 3.71e2 | 0.06 | 0.01 | 86:  | 115  | 2.59e3 | 0.40  | 0    |
| 6:  | 38   | 3.91e3 | 0.61   | 0.11  | 33: | 65   | 2.29e4 | 3.54  | 0.62  | 60: | 91   | 1.92e3 | 0.30 | 0.05 | 87:  | 116  | 1.19e3 | 0.18  | 0    |
| 7:  | 39   | 6.78e3 | 1.05   | 0.18  | 34: | 66   | 2.69e4 | 4.16  | 0.73  | 61: | 91   | 6.50e1 | 0.01 | 0.00 | 88:  | 116  | 7.10e1 | 0.01  | 0    |
| 8:  | 40   | 6.11e4 | 9.46   | 1.65  | 35: | 67   | 3.92e3 | 0.61  | 0.11  | 62: | 92   | 1.48e3 | 0.23 | 0.04 | 89:  | 117  | 1.00e3 | 0.15  | 0    |
| 9:  | 41   | 8.86e3 | 1.37   | 0.24  | 36: | 68   | 3.04e3 | 0.47  | 0.08  | 63: | 93   | 3.27e3 | 0.51 | 0.09 | 90:  | 118  | 8.58e2 | 0.13  | 0    |
| 10: | 42   | 5.23e3 | 0.81   | 0.14  | 37: | 69   | 5.79e3 | 0.90  | 0.16  | 64: | 94   | 1.06e4 | 1.65 | 0.29 | 91:  | 119  | 1.74e3 | 0.27  | 0    |
| 11: | 43   | 6.76e3 | 1.05   | 0.18  | 38: | 70   | 2.77e3 | 0.43  | 0.07  | 65: | 95   | 2.35e3 | 0.36 | 0.06 | 92:  | 120  | 8.00e0 | 0.00  | 0    |
| 12: | 44   | 9.34e4 | 14.45  | 2.52  | 39: | 71   | 1.84e3 | 0.28  | 0.05  | 66: | 96   | 8.92e3 | 1.38 | 0.24 | 93:  | 121  | 1.06e3 | 0.16  | 0    |
| 13: | 45   | 6.46e5 | 100.00 | 17.44 | 40: | 72   | 2.06e3 | 0.32  | 0.06  | 67: | 97   | 2.28e3 | 0.35 | 0.06 | 94:  | 122  | 1.09e3 | 0.17  | 0    |
| 14: | 46   | 2.37e5 | 36.66  | 6.39  | 41: | 73   | 9.65e3 | 1.49  | 0.26  | 68: | 98   | 2.22e3 | 0.34 | 0.06 | 95:  | 122  | 7.83e2 | 0.12  | 0    |
| 15: | 47   | 3.59e5 | 55.59  | 9.69  | 42: | 74   | 2.26e3 | 0.35  | 0.06  | 69: | 99   | 1.30e3 | 0.20 | 0.04 | 96:  | 123  | 5.07e2 | 0.08  | 0    |
| 16: | 48   | 7.20e4 | 11.15  | 1.94  | 43: | 75   | 2.05e3 | 0.32  | 0.06  | 70: | 100  | 1.59e3 | 0.25 | 0.04 | 97:  | 124  | 1.42e3 | 0.22  | 0    |
| 17: | 49   | 2.10e4 | 3.25   | 0.57  | 44: | 76   | 6.82e3 | 1.06  | 0.18  | 71: | 101  | 1.18e3 | 0.18 | 0.03 | 98:  | 125  | 1.00e3 | 0.15  | 0    |
| 18: | 50   | 6.36e3 | 0.98   | 0.17  | 45: | 77   | 1.10e4 | 1.70  | 0.30  | 72: | 102  | 1.11e2 | 0.02 | 0.00 | 99:  | 126  | 5.53e5 | 85.62 | 14   |
| 19: | 51   | 4.15e3 | 0.64   | 0.11  | 46: | 78   | 6.96e4 | 10.78 | 1.88  | 73: | 102  | 1.36e3 | 0.21 | 0.04 | 100: | 127  | 2.53e4 | 3.92  | 0    |
| 20: | 52   | 3.16e3 | 0.49   | 0.09  | 47: | 79   | 4.69e5 | 72.60 | 12.66 | 74: | 103  | 1.41e3 | 0.22 | 0.04 | 101: | 128  | 7.43e4 | 11.51 | 2    |
| 21: | 53   | 2.36e3 | 0.36   | 0.06  | 48: | 80   | 1.16e5 | 17.93 | 3.13  | 75: | 104  | 1.12e3 | 0.17 | 0.03 | 102: | 129  | 3.65e3 | 0.57  | 0    |
| 22: | 54   | 3.59e3 | 0.56   | 0.10  | 49: | 81   | 4.84e4 | 7.50  | 1.31  | 76: | 105  | 1.44e3 | 0.22 | 0.04 | 103: | 130  | 3.84e3 | 0.59  | 0    |
| 23: | 55   | 4.40e3 | 0.68   | 0.12  | 50: | 82   | 1.09e4 | 1.69  | 0.30  | 77: | 106  | 1.66e3 | 0.26 | 0.04 | 104: | 131  | 1.96e3 | 0.30  | 0    |
| 24: | 56   | 3.91e3 | 0.60   | 0.11  | 51: | 83   | 3.21e3 | 0.50  | 0.09  | 78: | 107  | 1.31e3 | 0.20 | 0.04 | 105: | 132  | 8.98e2 | 0.14  | 0    |
| 25: | 57   | 5.19e3 | 0.80   | 0.14  | 52: | 84   | 1.72e3 | 0.27  | 0.05  | 79: | 108  | 1.79e3 | 0.28 | 0.05 | 106: | 133  | 1.70e3 | 0.26  | 0    |
| 26: | 58   | 3.73e3 | 0.58   | 0.10  | 53: | 85   | 1.78e3 | 0.28  | 0.05  | 80: | 109  | 9.74e2 | 0.15 | 0.03 | 107: | 134  | 1.17e3 | 0.18  | 0    |
| 27: | 59   | 2.88e3 | 0.45   | 0.08  | 54: | 86   | 1.66e3 | 0.26  | 0.04  | 81: | 110  | 1.88e3 | 0.29 | 0.05 | 108: | 135  | 5.78e2 | 0.09  | 0    |

Figura A3b. Spettri di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco C ( $T_R = 20,966$ ) trovato nel campione 3 (Spiaggia Bai), che sono simili a quelli registrati per lo stesso picco nel campione 2 (Bogliasco). Struttura ipotizzata: dimetile trisolfuro ( $C_2H_6S_3$ ) MW = 126,25

**SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 3bis 4716 (31.475) Cm (4711:4720)

Scan EI+  
2.26e5



**SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 3bis 4716 (31.475) Cm (4711:4720)

Scan EI+

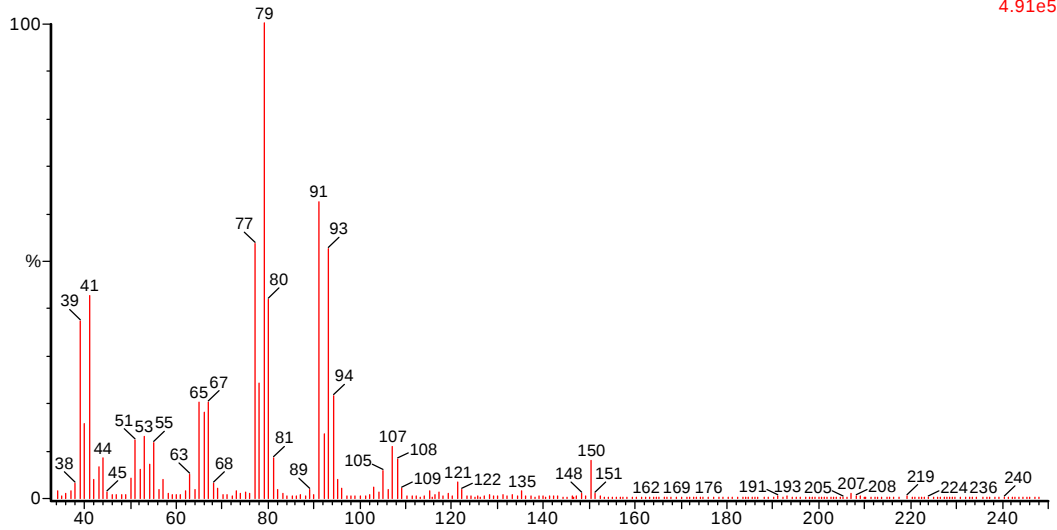
| No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 33   | 4.18e3 | 1.85  | 0.28 | 28: | 59   | 2.36e3 | 1.04   | 0.16  | 55: | 86   | 1.86e3 | 0.82  | 0.12 | 82:  | 110  | 1.21e3 | 0.54 | 0 |
| 2:  | 34   | 5.59e3 | 2.47  | 0.37 | 29: | 60   | 1.73e3 | 0.77   | 0.12  | 56: | 87   | 1.70e3 | 0.75  | 0.11 | 83:  | 111  | 9.98e2 | 0.44 | 0 |
| 3:  | 35   | 2.44e3 | 1.08  | 0.16 | 30: | 61   | 2.69e3 | 1.19   | 0.18  | 57: | 88   | 8.55e2 | 0.38  | 0.06 | 84:  | 112  | 5.20e1 | 0.02 | 0 |
| 4:  | 36   | 3.71e3 | 1.64  | 0.25 | 31: | 62   | 3.62e3 | 1.60   | 0.24  | 58: | 88   | 1.19e2 | 0.05  | 0.01 | 85:  | 112  | 9.54e2 | 0.42 | 0 |
| 5:  | 37   | 4.65e3 | 2.05  | 0.31 | 32: | 63   | 8.46e3 | 3.74   | 0.57  | 59: | 89   | 2.47e3 | 1.09  | 0.17 | 86:  | 113  | 3.93e2 | 0.17 | 0 |
| 6:  | 38   | 8.26e3 | 3.65  | 0.55 | 33: | 64   | 3.33e3 | 1.47   | 0.22  | 60: | 90   | 8.50e1 | 0.04  | 0.01 | 87:  | 114  | 8.02e2 | 0.35 | 0 |
| 7:  | 39   | 8.47e4 | 37.40 | 5.67 | 34: | 65   | 3.26e4 | 14.41  | 2.18  | 61: | 90   | 1.34e3 | 0.59  | 0.09 | 88:  | 115  | 2.45e3 | 1.08 | 0 |
| 8:  | 40   | 6.41e4 | 28.32 | 4.29 | 35: | 66   | 4.25e4 | 18.79  | 2.85  | 62: | 91   | 7.99e4 | 35.30 | 5.35 | 89:  | 116  | 1.31e3 | 0.58 | 0 |
| 9:  | 41   | 1.14e5 | 50.34 | 7.63 | 36: | 67   | 6.18e4 | 27.31  | 4.14  | 63: | 92   | 1.51e4 | 6.67  | 1.01 | 90:  | 117  | 1.99e3 | 0.88 | 0 |
| 10: | 42   | 1.25e4 | 5.53  | 0.84 | 37: | 68   | 8.88e3 | 3.92   | 0.59  | 64: | 93   | 5.16e4 | 22.80 | 3.46 | 91:  | 118  | 9.78e2 | 0.43 | 0 |
| 11: | 43   | 1.84e4 | 8.11  | 1.23 | 38: | 69   | 7.35e3 | 3.25   | 0.49  | 65: | 94   | 1.85e4 | 8.19  | 1.24 | 92:  | 119  | 2.63e3 | 1.16 | 0 |
| 12: | 44   | 4.29e4 | 18.96 | 2.87 | 39: | 70   | 2.67e3 | 1.18   | 0.18  | 66: | 95   | 5.45e3 | 2.41  | 0.37 | 93:  | 120  | 1.39e3 | 0.61 | 0 |
| 13: | 45   | 4.05e3 | 1.79  | 0.27 | 40: | 71   | 2.19e3 | 0.97   | 0.15  | 67: | 96   | 3.57e3 | 1.58  | 0.24 | 94:  | 121  | 6.00e3 | 2.65 | 0 |
| 14: | 46   | 2.97e3 | 1.31  | 0.20 | 41: | 72   | 1.53e3 | 0.68   | 0.10  | 68: | 97   | 1.70e3 | 0.75  | 0.11 | 95:  | 122  | 3.14e3 | 1.39 | 0 |
| 15: | 47   | 1.12e2 | 0.05  | 0.01 | 42: | 73   | 9.98e3 | 4.41   | 0.67  | 69: | 98   | 2.40e1 | 0.01  | 0.00 | 96:  | 123  | 9.05e2 | 0.40 | 0 |
| 16: | 47   | 3.08e3 | 1.36  | 0.21 | 43: | 74   | 3.01e3 | 1.33   | 0.20  | 70: | 98   | 1.16e3 | 0.51  | 0.08 | 97:  | 124  | 1.21e2 | 0.05 | 0 |
| 17: | 48   | 1.76e3 | 0.78  | 0.12 | 44: | 75   | 2.76e3 | 1.22   | 0.18  | 71: | 99   | 4.67e2 | 0.21  | 0.03 | 98:  | 125  | 1.02e3 | 0.45 | 0 |
| 18: | 49   | 3.24e3 | 1.43  | 0.22 | 45: | 76   | 1.77e3 | 0.78   | 0.12  | 72: | 100  | 1.39e3 | 0.62  | 0.09 | 99:  | 125  | 2.65e2 | 0.12 | 0 |
| 19: | 50   | 1.03e4 | 4.56  | 0.69 | 46: | 77   | 7.60e4 | 33.59  | 5.09  | 73: | 101  | 1.20e3 | 0.53  | 0.08 | 100: | 126  | 8.34e2 | 0.37 | 0 |
| 20: | 51   | 2.30e4 | 10.16 | 1.54 | 47: | 78   | 3.46e4 | 15.27  | 2.31  | 74: | 102  | 1.32e3 | 0.58  | 0.09 | 101: | 127  | 6.67e2 | 0.29 | 0 |
| 21: | 52   | 1.38e4 | 6.10  | 0.92 | 48: | 79   | 2.26e5 | 100.00 | 15.15 | 75: | 103  | 3.87e3 | 1.71  | 0.26 | 102: | 128  | 6.44e2 | 0.28 | 0 |
| 22: | 53   | 3.29e4 | 14.54 | 2.20 | 49: | 80   | 7.59e4 | 33.54  | 5.08  | 76: | 104  | 1.58e3 | 0.70  | 0.11 | 103: | 129  | 1.48e3 | 0.65 | 0 |
| 23: | 54   | 2.53e4 | 11.18 | 1.69 | 50: | 81   | 1.93e4 | 8.54   | 1.29  | 77: | 105  | 1.16e4 | 5.12  | 0.78 | 104: | 130  | 4.11e2 | 0.18 | 0 |
| 24: | 55   | 3.18e4 | 14.05 | 2.13 | 51: | 82   | 3.82e3 | 1.69   | 0.26  | 78: | 106  | 2.81e3 | 1.24  | 0.19 | 105: | 131  | 1.94e3 | 0.86 | 0 |
| 25: | 56   | 5.26e3 | 2.32  | 0.35 | 52: | 83   | 2.35e3 | 1.04   | 0.16  | 79: | 107  | 1.07e4 | 4.72  | 0.71 | 106: | 132  | 7.11e2 | 0.31 | 0 |
| 26: | 57   | 6.18e3 | 2.73  | 0.41 | 53: | 84   | 1.80e3 | 0.79   | 0.12  | 80: | 108  | 7.27e3 | 3.21  | 0.49 | 107: | 133  | 1.62e3 | 0.72 | 0 |
| 27: | 58   | 2.49e3 | 1.10  | 0.17 | 54: | 85   | 4.14e2 | 0.18   | 0.03  | 81: | 109  | 2.96e3 | 1.31  | 0.20 | 108: | 134  | 9.82e2 | 0.43 | 0 |

**Figura A4. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco D ( $T_R = 31,475$ ) trovato nel campione 3 (Spiaggia Bai). Sostanza non identificata**

SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 3bis 5379 (35.896) Cm (5374:5384)

Scan EI+  
4.91e5



SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 3bis 5379 (35.896) Cm (5374:5384)

Scan EI+

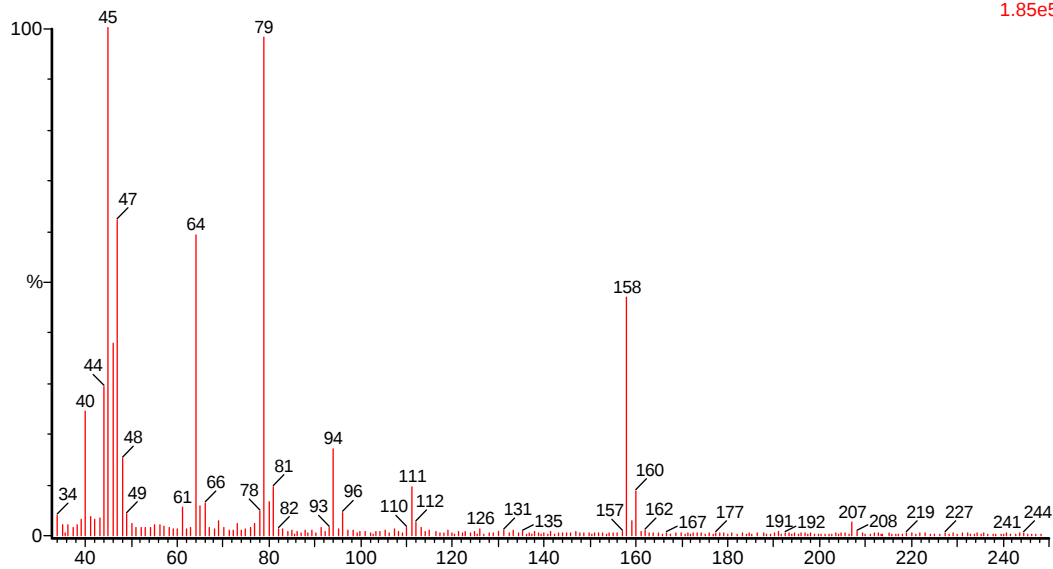
| No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 34   | 5.96e3 | 1.21  | 0.17 | 28: | 61   | 3.09e3 | 0.63   | 0.09  | 55: | 88   | 1.27e3 | 0.26  | 0.04 | 82:  | 115  | 6.73e3 | 1.37 | 0 |
| 2:  | 35   | 1.70e3 | 0.35  | 0.05 | 29: | 62   | 5.95e3 | 1.21   | 0.17  | 56: | 89   | 8.31e3 | 1.69  | 0.24 | 83:  | 116  | 3.40e1 | 0.01 | 0 |
| 3:  | 36   | 3.94e3 | 0.80  | 0.11 | 30: | 63   | 2.41e4 | 4.91   | 0.68  | 57: | 90   | 2.92e3 | 0.59  | 0.08 | 84:  | 116  | 2.16e3 | 0.44 | 0 |
| 4:  | 37   | 6.78e3 | 1.38  | 0.19 | 31: | 64   | 8.23e3 | 1.68   | 0.23  | 58: | 91   | 3.05e5 | 62.22 | 8.68 | 85:  | 117  | 4.92e3 | 1.00 | 0 |
| 5:  | 38   | 1.42e4 | 2.90  | 0.40 | 32: | 65   | 9.88e4 | 20.14  | 2.81  | 59: | 92   | 6.61e4 | 13.48 | 1.88 | 86:  | 118  | 1.38e3 | 0.28 | 0 |
| 6:  | 39   | 1.82e5 | 37.09 | 5.18 | 33: | 66   | 8.75e4 | 17.82  | 2.49  | 60: | 93   | 2.58e5 | 52.54 | 7.33 | 87:  | 119  | 3.48e3 | 0.71 | 0 |
| 7:  | 40   | 7.63e4 | 15.55 | 2.17 | 34: | 67   | 9.78e4 | 19.94  | 2.78  | 61: | 94   | 1.05e5 | 21.36 | 2.98 | 88:  | 120  | 1.41e3 | 0.29 | 0 |
| 8:  | 41   | 2.09e5 | 42.62 | 5.95 | 35: | 68   | 1.39e4 | 2.83   | 0.40  | 62: | 95   | 1.80e4 | 3.66  | 0.51 | 89:  | 121  | 1.58e4 | 3.21 | 0 |
| 9:  | 42   | 1.85e4 | 3.78  | 0.53 | 36: | 69   | 9.21e3 | 1.88   | 0.26  | 63: | 96   | 9.41e3 | 1.92  | 0.27 | 90:  | 122  | 7.89e3 | 1.61 | 0 |
| 10: | 43   | 3.19e4 | 6.50  | 0.91 | 37: | 70   | 2.77e3 | 0.56   | 0.08  | 64: | 97   | 1.45e3 | 0.30  | 0.04 | 91:  | 123  | 1.42e3 | 0.29 | 0 |
| 11: | 44   | 4.08e4 | 8.31  | 1.16 | 38: | 71   | 2.58e3 | 0.53   | 0.07  | 65: | 98   | 1.25e3 | 0.26  | 0.04 | 92:  | 124  | 8.41e2 | 0.17 | 0 |
| 12: | 45   | 4.86e3 | 0.99  | 0.14 | 39: | 72   | 1.52e3 | 0.31   | 0.04  | 66: | 99   | 7.77e2 | 0.16  | 0.02 | 93:  | 125  | 1.06e2 | 0.02 | 0 |
| 13: | 46   | 3.04e3 | 0.62  | 0.09 | 40: | 73   | 6.71e3 | 1.37   | 0.19  | 67: | 100  | 1.42e3 | 0.29  | 0.04 | 94:  | 126  | 9.90e2 | 0.20 | 0 |
| 14: | 47   | 2.35e3 | 0.48  | 0.07 | 41: | 74   | 4.04e3 | 0.82   | 0.12  | 68: | 101  | 1.12e3 | 0.23  | 0.03 | 95:  | 126  | 2.20e1 | 0.00 | 0 |
| 15: | 48   | 2.97e3 | 0.60  | 0.08 | 42: | 75   | 5.37e3 | 1.09   | 0.15  | 69: | 102  | 2.51e3 | 0.51  | 0.07 | 96:  | 127  | 8.89e2 | 0.18 | 0 |
| 16: | 49   | 2.91e3 | 0.59  | 0.08 | 43: | 76   | 3.77e3 | 0.77   | 0.11  | 70: | 103  | 1.06e4 | 2.15  | 0.30 | 97:  | 128  | 2.17e3 | 0.44 | 0 |
| 17: | 50   | 1.93e4 | 3.93  | 0.55 | 44: | 77   | 2.63e5 | 53.51  | 7.47  | 71: | 104  | 4.77e3 | 0.97  | 0.14 | 98:  | 129  | 1.82e3 | 0.37 | 0 |
| 18: | 51   | 5.95e4 | 12.12 | 1.69 | 45: | 78   | 1.18e5 | 23.95  | 3.34  | 72: | 105  | 2.79e4 | 5.68  | 0.79 | 99:  | 130  | 9.98e2 | 0.20 | 0 |
| 19: | 52   | 2.89e4 | 5.88  | 0.82 | 46: | 79   | 4.91e5 | 100.00 | 13.96 | 73: | 106  | 7.47e3 | 1.52  | 0.21 | 100: | 131  | 3.16e3 | 0.64 | 0 |
| 20: | 53   | 6.35e4 | 12.93 | 1.80 | 47: | 80   | 2.05e5 | 41.71  | 5.82  | 74: | 107  | 5.21e4 | 10.62 | 1.48 | 101: | 132  | 8.41e2 | 0.17 | 0 |
| 21: | 54   | 3.37e4 | 6.86  | 0.96 | 48: | 81   | 4.13e4 | 8.40   | 1.17  | 75: | 108  | 3.91e4 | 7.97  | 1.11 | 102: | 133  | 2.63e3 | 0.54 | 0 |
| 22: | 55   | 5.60e4 | 11.42 | 1.59 | 49: | 82   | 7.28e3 | 1.48   | 0.21  | 76: | 109  | 8.78e3 | 1.79  | 0.25 | 103: | 134  | 1.35e3 | 0.28 | 0 |
| 23: | 56   | 7.82e3 | 1.59  | 0.22 | 50: | 83   | 4.07e3 | 0.83   | 0.12  | 77: | 110  | 1.57e3 | 0.32  | 0.04 | 104: | 135  | 6.27e3 | 1.28 | 0 |
| 24: | 57   | 1.77e4 | 3.61  | 0.50 | 51: | 84   | 1.87e3 | 0.38   | 0.05  | 78: | 111  | 1.22e3 | 0.25  | 0.03 | 105: | 136  | 9.90e2 | 0.20 | 0 |
| 25: | 58   | 3.76e3 | 0.77  | 0.11 | 52: | 85   | 1.28e3 | 0.26   | 0.04  | 79: | 112  | 1.23e3 | 0.25  | 0.04 | 106: | 137  | 9.82e2 | 0.20 | 0 |
| 26: | 59   | 2.24e3 | 0.46  | 0.06 | 53: | 86   | 1.66e3 | 0.34   | 0.05  | 80: | 113  | 1.00e2 | 0.02  | 0.00 | 107: | 138  | 2.67e2 | 0.05 | 0 |
| 27: | 60   | 2.10e3 | 0.43  | 0.06 | 54: | 87   | 2.20e3 | 0.45   | 0.06  | 81: | 114  | 9.63e2 | 0.20  | 0.03 | 108: | 139  | 8.38e2 | 0.17 | 0 |

Figura A5. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco E (Tr = 35,896) trovato nel campione 3 (Spiaggia Bai). Sostanza non identificata

**SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 3bis 5921 (39.511) Cm (5917:5926)

Scan EI+  
1.85e5



**SPIAGGIA BAI 20.07.2005 ALGHE+ACQUA SPME-HS/GC-MS**

STVT GNV 05 3bis 5921 (39.511) Cm (5917:5926)

Scan EI+

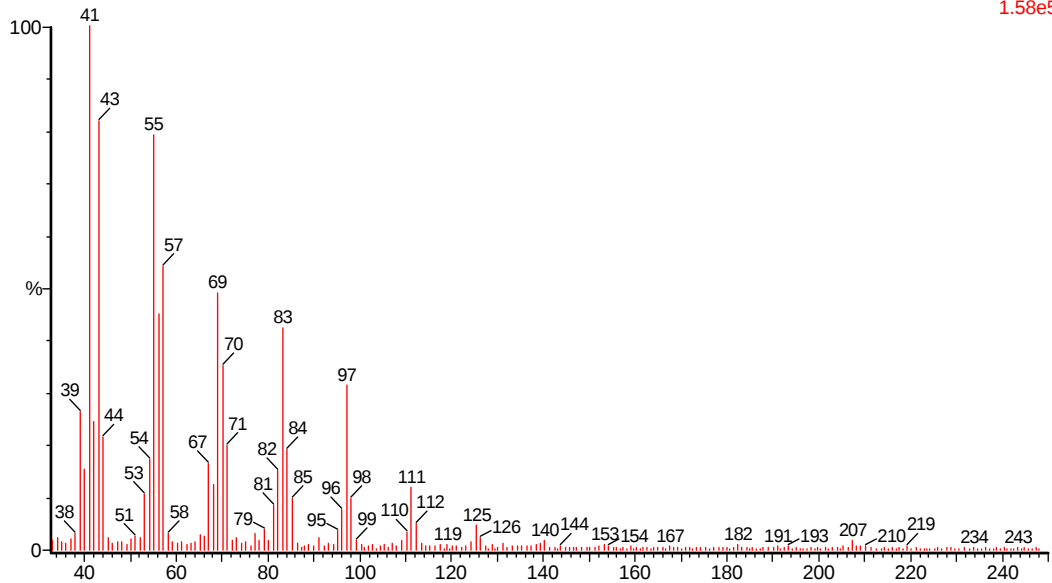
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|-------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 34   | 6.97e3 | 3.76   | 0.56  | 28: | 60   | 2.03e3 | 1.09  | 0.16  | 55: | 86   | 1.11e3 | 0.60  | 0.09 | 82:  | 111  | 1.74e4 | 9.36 | 1 |
| 2:  | 35   | 3.39e3 | 1.83   | 0.27  | 29: | 61   | 9.93e3 | 5.36  | 0.79  | 56: | 87   | 4.73e2 | 0.26  | 0.04 | 83:  | 112  | 4.50e3 | 2.43 | C |
| 3:  | 36   | 2.60e2 | 0.14   | 0.02  | 30: | 62   | 1.87e3 | 1.01  | 0.15  | 57: | 88   | 1.47e3 | 0.79  | 0.12 | 84:  | 113  | 2.47e3 | 1.33 | C |
| 4:  | 36   | 3.41e3 | 1.84   | 0.27  | 31: | 63   | 2.57e3 | 1.39  | 0.21  | 58: | 89   | 3.25e2 | 0.18  | 0.03 | 85:  | 114  | 1.06e3 | 0.57 | C |
| 5:  | 37   | 2.23e3 | 1.20   | 0.18  | 32: | 64   | 1.09e5 | 59.02 | 8.73  | 59: | 89   | 1.58e3 | 0.85  | 0.13 | 86:  | 115  | 1.34e3 | 0.72 | C |
| 6:  | 38   | 3.49e3 | 1.88   | 0.28  | 33: | 65   | 1.05e4 | 5.67  | 0.84  | 60: | 90   | 6.87e2 | 0.37  | 0.05 | 87:  | 116  | 8.56e2 | 0.46 | C |
| 7:  | 39   | 5.55e3 | 3.00   | 0.44  | 34: | 66   | 1.14e4 | 6.15  | 0.91  | 61: | 91   | 2.37e3 | 1.28  | 0.19 | 88:  | 117  | 5.53e2 | 0.30 | C |
| 8:  | 40   | 4.50e4 | 24.28  | 3.59  | 35: | 67   | 2.44e3 | 1.32  | 0.20  | 62: | 92   | 7.92e2 | 0.43  | 0.06 | 89:  | 118  | 7.31e2 | 0.39 | C |
| 9:  | 41   | 6.68e3 | 3.61   | 0.53  | 36: | 68   | 1.89e3 | 1.02  | 0.15  | 63: | 93   | 2.71e3 | 1.46  | 0.22 | 90:  | 119  | 1.41e3 | 0.76 | C |
| 10: | 42   | 5.38e3 | 2.91   | 0.43  | 37: | 69   | 4.98e3 | 2.69  | 0.40  | 64: | 94   | 3.10e4 | 16.74 | 2.48 | 91:  | 120  | 6.27e2 | 0.34 | C |
| 11: | 43   | 5.78e3 | 3.12   | 0.46  | 38: | 70   | 2.35e3 | 1.27  | 0.19  | 65: | 95   | 2.21e3 | 1.19  | 0.18 | 92:  | 121  | 4.20e1 | 0.02 | C |
| 12: | 44   | 5.39e4 | 29.08  | 4.30  | 39: | 71   | 1.35e3 | 0.73  | 0.11  | 66: | 96   | 7.70e3 | 4.15  | 0.61 | 93:  | 121  | 1.14e3 | 0.62 | C |
| 13: | 45   | 1.85e5 | 100.00 | 14.80 | 40: | 72   | 1.62e3 | 0.87  | 0.13  | 67: | 97   | 1.56e3 | 0.84  | 0.12 | 94:  | 122  | 5.28e2 | 0.28 | C |
| 14: | 46   | 6.98e4 | 37.67  | 5.58  | 41: | 73   | 3.85e3 | 2.08  | 0.31  | 68: | 98   | 1.25e3 | 0.68  | 0.10 | 95:  | 123  | 8.50e2 | 0.46 | C |
| 15: | 47   | 1.15e5 | 62.16  | 9.20  | 42: | 74   | 1.58e3 | 0.85  | 0.13  | 69: | 99   | 5.10e2 | 0.28  | 0.04 | 96:  | 124  | 7.00e2 | 0.38 | C |
| 16: | 48   | 2.77e4 | 14.97  | 2.22  | 43: | 75   | 1.81e3 | 0.97  | 0.14  | 70: | 100  | 9.17e2 | 0.49  | 0.07 | 97:  | 125  | 8.90e2 | 0.48 | C |
| 17: | 49   | 7.65e3 | 4.13   | 0.61  | 44: | 76   | 2.64e3 | 1.42  | 0.21  | 71: | 101  | 9.07e2 | 0.49  | 0.07 | 98:  | 125  | 1.90e1 | 0.01 | C |
| 18: | 50   | 3.77e3 | 2.03   | 0.30  | 45: | 77   | 4.16e3 | 2.24  | 0.33  | 72: | 102  | 7.21e2 | 0.39  | 0.06 | 99:  | 126  | 1.97e3 | 1.06 | C |
| 19: | 51   | 2.63e3 | 1.42   | 0.21  | 46: | 78   | 8.50e3 | 4.59  | 0.68  | 73: | 103  | 6.90e1 | 0.04  | 0.01 | 100: | 127  | 2.38e2 | 0.13 | C |
| 20: | 52   | 2.27e3 | 1.22   | 0.18  | 47: | 79   | 1.82e5 | 98.15 | 14.53 | 74: | 103  | 1.14e3 | 0.61  | 0.09 | 101: | 128  | 5.99e2 | 0.32 | C |
| 21: | 53   | 2.46e3 | 1.33   | 0.20  | 48: | 80   | 1.21e4 | 6.52  | 0.96  | 75: | 104  | 9.72e2 | 0.52  | 0.08 | 102: | 129  | 7.29e2 | 0.39 | C |
| 22: | 54   | 2.27e3 | 1.22   | 0.18  | 49: | 81   | 1.75e4 | 9.47  | 1.40  | 76: | 105  | 1.25e3 | 0.68  | 0.10 | 103: | 130  | 9.34e2 | 0.50 | C |
| 23: | 55   | 3.59e3 | 1.94   | 0.29  | 50: | 82   | 2.10e3 | 1.13  | 0.17  | 77: | 106  | 4.32e2 | 0.23  | 0.03 | 104: | 131  | 1.41e3 | 0.76 | C |
| 24: | 56   | 3.27e3 | 1.77   | 0.26  | 51: | 83   | 1.86e3 | 1.00  | 0.15  | 78: | 107  | 1.75e3 | 0.95  | 0.14 | 105: | 132  | 5.99e2 | 0.32 | C |
| 25: | 57   | 2.96e3 | 1.60   | 0.24  | 52: | 84   | 9.52e2 | 0.51  | 0.08  | 79: | 108  | 7.73e2 | 0.42  | 0.06 | 106: | 133  | 1.26e3 | 0.68 | C |
| 26: | 58   | 2.31e3 | 1.25   | 0.18  | 53: | 85   | 1.71e3 | 0.92  | 0.14  | 80: | 109  | 6.18e2 | 0.33  | 0.05 | 107: | 134  | 6.55e2 | 0.35 | C |
| 27: | 59   | 2.03e3 | 1.10   | 0.16  | 54: | 86   | 1.75e2 | 0.09  | 0.01  | 81: | 110  | 2.44e3 | 1.31  | 0.19 | 108: | 135  | 9.94e2 | 0.54 | C |

**Figura A6. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco F (T<sub>R</sub> = 39,511) trovato nel campione 3 (Spiaggia Bai).  
Struttura ipotizzata: dimetile tetrasolfuro C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S<sub>4</sub> MW = 158,33**

PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1bis 8744 (58.337) Cm (8739:8748)

Scan EI+  
1.58e5



PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1bis 8744 (58.337) Cm (8739:8748)

Scan EI+

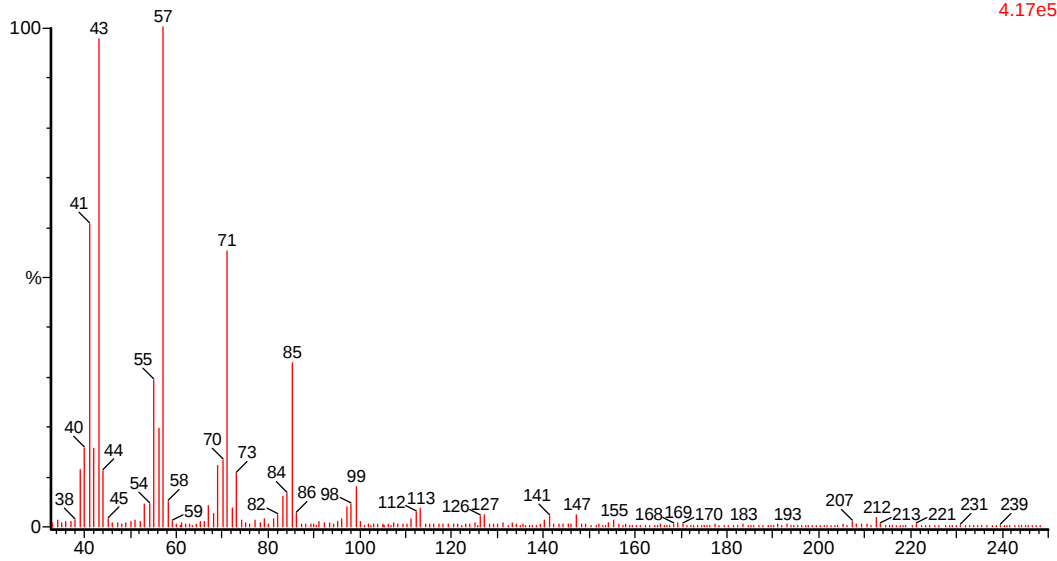
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 33   | 2.67e3 | 1.69   | 0.19  | 28: | 60   | 1.66e3 | 1.05  | 0.12 | 55: | 87   | 6.33e2 | 0.40  | 0.04 | 82:  | 113  | 1.68e3 | 1.06 | 0 |
| 2:  | 34   | 3.52e3 | 2.23   | 0.25  | 29: | 61   | 1.92e3 | 1.22  | 0.14 | 56: | 88   | 8.54e2 | 0.54  | 0.06 | 83:  | 114  | 7.02e2 | 0.44 | 0 |
| 3:  | 35   | 2.11e3 | 1.33   | 0.15  | 30: | 62   | 1.07e3 | 0.68  | 0.08 | 57: | 89   | 1.34e3 | 0.85  | 0.09 | 84:  | 115  | 7.98e2 | 0.50 | 0 |
| 4:  | 36   | 1.79e3 | 1.13   | 0.13  | 31: | 63   | 1.55e3 | 0.98  | 0.11 | 58: | 90   | 9.68e2 | 0.61  | 0.07 | 85:  | 116  | 8.00e2 | 0.51 | 0 |
| 5:  | 37   | 2.90e3 | 1.84   | 0.21  | 32: | 64   | 1.92e3 | 1.22  | 0.14 | 59: | 91   | 3.23e3 | 2.04  | 0.23 | 86:  | 117  | 1.06e3 | 0.67 | 0 |
| 6:  | 38   | 4.45e3 | 2.82   | 0.31  | 33: | 65   | 4.19e3 | 2.65  | 0.30 | 60: | 92   | 8.47e2 | 0.54  | 0.06 | 87:  | 118  | 1.24e2 | 0.08 | 0 |
| 7:  | 39   | 4.14e4 | 26.19  | 2.92  | 34: | 66   | 3.93e3 | 2.48  | 0.28 | 61: | 93   | 1.86e3 | 1.18  | 0.13 | 88:  | 119  | 1.39e3 | 0.88 | 0 |
| 8:  | 40   | 2.43e4 | 15.35  | 1.71  | 35: | 67   | 2.58e4 | 16.34 | 1.82 | 62: | 94   | 1.42e3 | 0.90  | 0.10 | 89:  | 120  | 2.70e1 | 0.02 | 0 |
| 9:  | 41   | 1.58e5 | 100.00 | 11.17 | 36: | 68   | 1.96e4 | 12.42 | 1.39 | 63: | 95   | 5.67e3 | 3.58  | 0.40 | 90:  | 120  | 7.28e2 | 0.46 | 0 |
| 10: | 42   | 3.85e4 | 24.39  | 2.72  | 37: | 69   | 7.71e4 | 48.81 | 5.45 | 64: | 96   | 1.18e4 | 7.49  | 0.84 | 91:  | 121  | 8.53e2 | 0.54 | 0 |
| 11: | 43   | 1.29e5 | 81.91  | 9.15  | 38: | 70   | 5.53e4 | 34.99 | 3.91 | 65: | 97   | 4.96e4 | 31.36 | 3.50 | 92:  | 122  | 5.07e2 | 0.32 | 0 |
| 12: | 44   | 3.40e4 | 21.52  | 2.40  | 39: | 71   | 3.15e4 | 19.91 | 2.22 | 66: | 98   | 1.53e4 | 9.69  | 1.08 | 93:  | 123  | 9.88e2 | 0.63 | 0 |
| 13: | 45   | 3.22e3 | 2.04   | 0.23  | 40: | 72   | 2.61e3 | 1.65  | 0.18 | 67: | 99   | 2.52e3 | 1.60  | 0.18 | 94:  | 124  | 2.23e3 | 1.41 | 0 |
| 14: | 46   | 1.78e3 | 1.13   | 0.13  | 41: | 73   | 3.39e3 | 2.15  | 0.24 | 68: | 100  | 1.26e3 | 0.80  | 0.09 | 95:  | 125  | 7.27e3 | 4.60 | 0 |
| 15: | 47   | 1.94e3 | 1.23   | 0.14  | 42: | 74   | 1.61e3 | 1.02  | 0.11 | 69: | 101  | 2.57e2 | 0.16  | 0.02 | 96:  | 126  | 3.37e3 | 2.13 | 0 |
| 16: | 48   | 2.19e3 | 1.38   | 0.15  | 43: | 75   | 1.94e3 | 1.23  | 0.14 | 70: | 102  | 6.77e2 | 0.43  | 0.05 | 97:  | 127  | 9.78e2 | 0.62 | 0 |
| 17: | 49   | 1.42e3 | 0.90   | 0.10  | 44: | 76   | 7.53e2 | 0.48  | 0.05 | 71: | 103  | 1.10e3 | 0.69  | 0.08 | 98:  | 128  | 7.00e1 | 0.04 | 0 |
| 18: | 50   | 2.98e3 | 1.88   | 0.21  | 45: | 77   | 4.59e3 | 2.90  | 0.32 | 72: | 104  | 1.48e2 | 0.09  | 0.01 | 99:  | 129  | 1.40e3 | 0.88 | 0 |
| 19: | 51   | 3.91e3 | 2.48   | 0.28  | 46: | 78   | 2.43e3 | 1.54  | 0.17 | 73: | 104  | 9.32e2 | 0.59  | 0.07 | 100: | 129  | 4.80e1 | 0.03 | 0 |
| 20: | 52   | 3.21e3 | 2.03   | 0.23  | 47: | 79   | 5.95e3 | 3.76  | 0.42 | 74: | 105  | 1.34e3 | 0.84  | 0.09 | 101: | 130  | 4.04e2 | 0.26 | 0 |
| 21: | 53   | 1.64e4 | 10.37  | 1.16  | 48: | 80   | 2.41e3 | 1.52  | 0.17 | 75: | 106  | 4.99e2 | 0.32  | 0.04 | 102: | 131  | 1.54e3 | 0.98 | 0 |
| 22: | 54   | 2.71e4 | 17.17  | 1.92  | 49: | 81   | 1.33e4 | 8.40  | 0.94 | 76: | 107  | 1.73e3 | 1.10  | 0.12 | 103: | 132  | 5.04e2 | 0.32 | 0 |
| 23: | 55   | 1.25e5 | 79.22  | 8.85  | 50: | 82   | 2.37e4 | 15.00 | 1.68 | 77: | 108  | 6.69e2 | 0.42  | 0.05 | 104: | 133  | 1.02e3 | 0.64 | 0 |
| 24: | 56   | 7.09e4 | 44.85  | 5.01  | 51: | 83   | 6.66e4 | 42.12 | 4.70 | 78: | 109  | 2.33e3 | 1.47  | 0.16 | 105: | 134  | 7.46e2 | 0.47 | 0 |
| 25: | 57   | 8.51e4 | 53.88  | 6.02  | 52: | 84   | 2.99e4 | 18.92 | 2.11 | 79: | 110  | 4.86e3 | 3.08  | 0.34 | 106: | 135  | 8.94e2 | 0.57 | 0 |
| 26: | 58   | 4.84e3 | 3.06   | 0.34  | 53: | 85   | 1.52e4 | 9.62  | 1.07 | 80: | 111  | 1.84e4 | 11.66 | 1.30 | 107: | 136  | 7.20e2 | 0.46 | 0 |
| 27: | 59   | 1.94e3 | 1.23   | 0.14  | 54: | 86   | 1.77e3 | 1.12  | 0.12 | 81: | 112  | 7.74e3 | 4.90  | 0.55 | 108: | 137  | 8.36e2 | 0.53 | 0 |

Figura A7. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco G (T<sub>R</sub> = 58,337) trovato nel campione 1 (Pontetto). Struttura ipotizzata: 1-tetradecene C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> MW = 196,38

PONTEETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1ter 8810 (58.775) Cm (8807:8813)

Scan EI+  
4.17e5



PONTEETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1ter 8810 (58.775) Cm (8807:8813)

Scan EI+

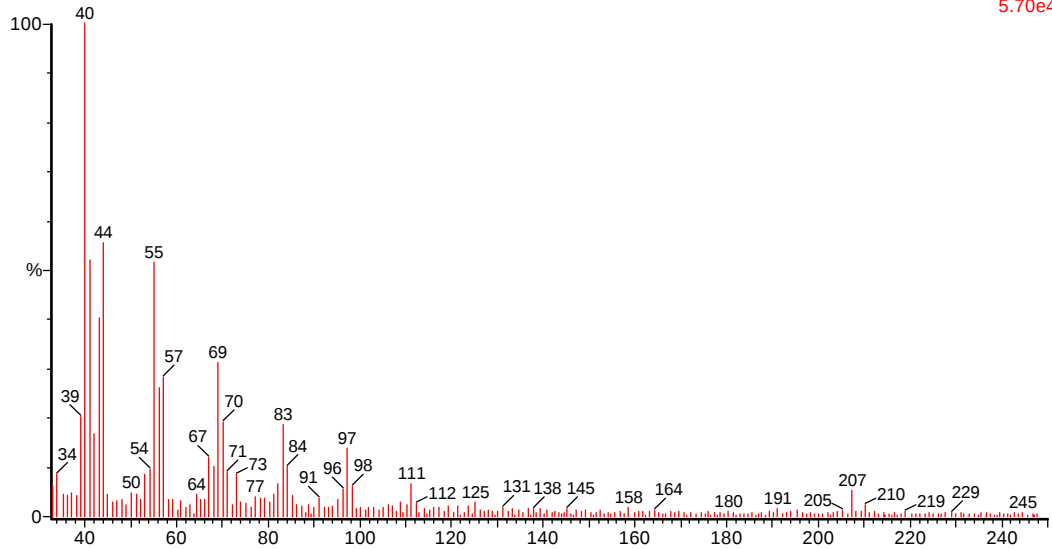
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 33   | 2.73e3 | 0.65   | 0.11  | 28: | 60   | 1.56e3 | 0.37  | 0.06 | 55: | 85   | 1.36e5 | 32.57 | 5.38 | 82:  | 108  | 7.82e2 | 0.19 | 0 |
| 2:  | 34   | 4.19e3 | 1.00   | 0.17  | 29: | 61   | 1.59e2 | 0.04  | 0.01 | 56: | 86   | 9.73e3 | 2.33  | 0.39 | 83:  | 109  | 1.32e3 | 0.32 | 0 |
| 3:  | 35   | 1.70e3 | 0.41   | 0.07  | 30: | 61   | 1.74e3 | 0.42  | 0.07 | 57: | 87   | 1.30e3 | 0.31  | 0.05 | 84:  | 110  | 1.53e3 | 0.37 | 0 |
| 4:  | 36   | 2.91e3 | 0.70   | 0.12  | 31: | 62   | 1.01e3 | 0.24  | 0.04 | 58: | 88   | 1.01e3 | 0.24  | 0.04 | 85:  | 111  | 5.90e3 | 1.41 | 0 |
| 5:  | 37   | 2.81e3 | 0.67   | 0.11  | 32: | 63   | 1.39e3 | 0.33  | 0.06 | 59: | 89   | 7.53e2 | 0.18  | 0.03 | 86:  | 112  | 1.15e4 | 2.77 | 0 |
| 6:  | 38   | 4.34e3 | 1.04   | 0.17  | 33: | 64   | 4.55e2 | 0.11  | 0.02 | 60: | 90   | 5.58e2 | 0.13  | 0.02 | 87:  | 113  | 1.49e4 | 3.57 | 0 |
| 7:  | 39   | 4.65e4 | 11.14  | 1.84  | 34: | 64   | 1.63e3 | 0.39  | 0.06 | 61: | 91   | 1.19e2 | 0.03  | 0.00 | 88:  | 114  | 1.60e3 | 0.38 | 0 |
| 8:  | 40   | 6.52e4 | 15.62  | 2.58  | 35: | 65   | 3.57e3 | 0.86  | 0.14 | 62: | 91   | 2.99e3 | 0.72  | 0.12 | 89:  | 115  | 9.05e2 | 0.22 | 0 |
| 9:  | 41   | 2.52e5 | 60.36  | 9.98  | 36: | 66   | 2.90e3 | 0.69  | 0.11 | 63: | 92   | 1.88e3 | 0.45  | 0.07 | 90:  | 116  | 8.27e2 | 0.20 | 0 |
| 10: | 42   | 6.52e4 | 15.63  | 2.58  | 37: | 67   | 1.70e4 | 4.07  | 0.67 | 64: | 93   | 2.22e3 | 0.53  | 0.09 | 91:  | 117  | 1.35e3 | 0.32 | 0 |
| 11: | 43   | 4.08e5 | 97.68  | 16.14 | 38: | 68   | 1.06e4 | 2.53  | 0.42 | 65: | 94   | 8.18e2 | 0.20  | 0.03 | 92:  | 118  | 6.10e2 | 0.15 | 0 |
| 12: | 44   | 4.61e4 | 11.05  | 1.83  | 39: | 69   | 5.04e4 | 12.08 | 2.00 | 66: | 95   | 3.24e3 | 0.78  | 0.13 | 93:  | 119  | 1.60e3 | 0.38 | 0 |
| 13: | 45   | 5.44e3 | 1.30   | 0.22  | 40: | 70   | 5.51e4 | 13.21 | 2.18 | 67: | 96   | 5.28e3 | 1.27  | 0.21 | 94:  | 120  | 6.84e2 | 0.16 | 0 |
| 14: | 46   | 2.73e3 | 0.65   | 0.11  | 41: | 71   | 2.29e5 | 54.97 | 9.08 | 68: | 97   | 1.51e4 | 3.63  | 0.60 | 95:  | 121  | 1.26e3 | 0.30 | 0 |
| 15: | 47   | 1.80e3 | 0.43   | 0.07  | 42: | 72   | 1.45e4 | 3.47  | 0.57 | 69: | 98   | 1.76e4 | 4.23  | 0.70 | 96:  | 122  | 3.35e2 | 0.08 | 0 |
| 16: | 48   | 1.49e3 | 0.36   | 0.06  | 43: | 73   | 4.40e4 | 10.55 | 1.74 | 70: | 99   | 3.19e4 | 7.66  | 1.27 | 97:  | 123  | 1.20e3 | 0.29 | 0 |
| 17: | 49   | 1.70e3 | 0.41   | 0.07  | 44: | 74   | 4.43e3 | 1.06  | 0.18 | 71: | 100  | 3.19e3 | 0.76  | 0.13 | 98:  | 124  | 8.29e2 | 0.20 | 0 |
| 18: | 50   | 3.38e3 | 0.81   | 0.13  | 45: | 75   | 2.57e3 | 0.62  | 0.10 | 72: | 101  | 2.67e2 | 0.06  | 0.01 | 99:  | 125  | 2.14e3 | 0.51 | 0 |
| 19: | 51   | 4.09e3 | 0.98   | 0.16  | 46: | 76   | 1.19e3 | 0.29  | 0.05 | 73: | 102  | 6.18e2 | 0.15  | 0.02 | 100: | 126  | 3.33e2 | 0.08 | 0 |
| 20: | 52   | 3.31e3 | 0.79   | 0.13  | 47: | 77   | 4.76e3 | 1.14  | 0.19 | 74: | 102  | 9.10e1 | 0.02  | 0.00 | 101: | 126  | 7.40e3 | 1.77 | 0 |
| 21: | 53   | 1.81e4 | 4.33   | 0.72  | 48: | 78   | 2.59e3 | 0.62  | 0.10 | 75: | 103  | 1.44e3 | 0.34  | 0.06 | 102: | 127  | 8.58e3 | 2.06 | 0 |
| 22: | 54   | 1.84e4 | 4.41   | 0.73  | 49: | 79   | 5.90e3 | 1.41  | 0.23 | 76: | 104  | 8.15e2 | 0.20  | 0.03 | 103: | 128  | 1.33e3 | 0.32 | 0 |
| 23: | 55   | 1.22e5 | 29.21  | 4.83  | 50: | 80   | 1.62e3 | 0.39  | 0.06 | 77: | 105  | 1.49e3 | 0.36  | 0.06 | 104: | 129  | 8.51e2 | 0.20 | 0 |
| 24: | 56   | 8.18e4 | 19.60  | 3.24  | 51: | 81   | 5.52e3 | 1.32  | 0.22 | 78: | 105  | 3.30e2 | 0.08  | 0.01 | 105: | 130  | 6.70e2 | 0.16 | 0 |
| 25: | 57   | 4.17e5 | 100.00 | 16.53 | 52: | 82   | 8.59e3 | 2.06  | 0.34 | 79: | 106  | 7.59e2 | 0.18  | 0.03 | 106: | 131  | 1.78e3 | 0.43 | 0 |
| 26: | 58   | 1.96e4 | 4.70   | 0.78  | 53: | 83   | 2.43e4 | 5.82  | 0.96 | 80: | 107  | 1.80e1 | 0.00  | 0.00 | 107: | 132  | 3.49e2 | 0.08 | 0 |
| 27: | 59   | 3.71e3 | 0.89   | 0.15  | 54: | 84   | 2.65e4 | 6.36  | 1.05 | 81: | 108  | 1.85e3 | 0.44  | 0.07 | 108: | 133  | 2.23e3 | 0.53 | 0 |

Figura A8. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco H ( $T_R = 58,775$ ) trovato nel campione 1 (Pontetto). Struttura confermata con miscela standard di n-alcani: dodecano  $C_{12}H_{24}$  MW = 168,32

PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 Iter 8964 (59.803) Cm (8962:8969)

Scan EI+  
5.70e4



PONTETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 Iter 8964 (59.803) Cm (8962:8969)

Scan EI+

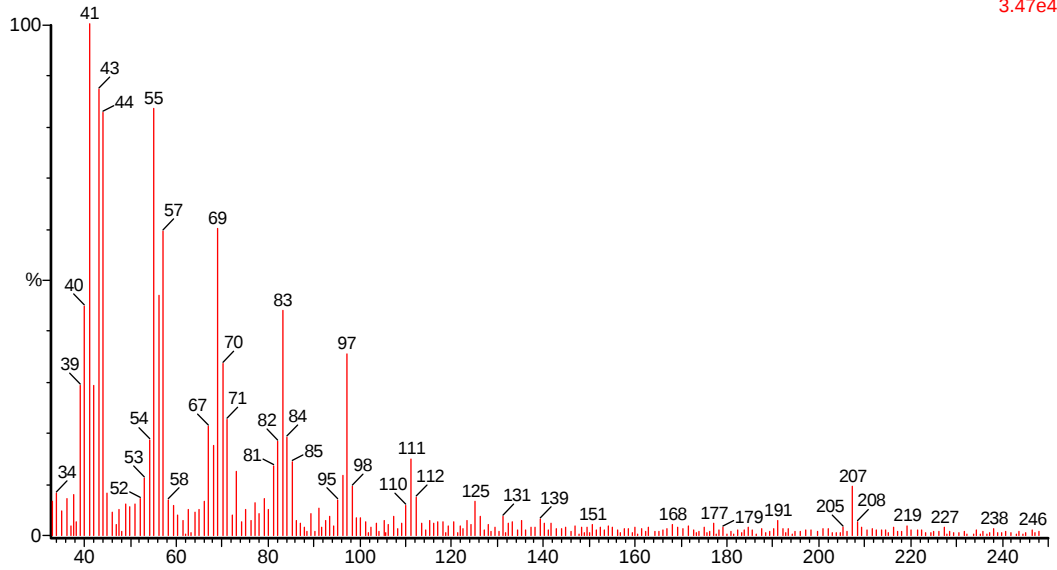
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC  | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 33   | 3.32e3 | 5.82   | 0.71  | 28: | 60   | 5.64e2 | 0.99  | 0.12 | 55: | 86   | 1.28e3 | 2.25  | 0.28 | 82:  | 111  | 3.69e3 | 6.47 | C |
| 2:  | 34   | 4.67e3 | 8.20   | 1.01  | 29: | 61   | 1.66e3 | 2.92  | 0.36 | 56: | 87   | 1.12e3 | 1.96  | 0.24 | 83:  | 112  | 1.33e3 | 2.34 | C |
| 3:  | 35   | 2.40e3 | 4.20   | 0.52  | 30: | 62   | 9.46e2 | 1.66  | 0.20 | 57: | 88   | 3.48e2 | 0.61  | 0.07 | 84:  | 113  | 2.90e2 | 0.51 | C |
| 4:  | 36   | 2.36e3 | 4.13   | 0.51  | 31: | 63   | 1.18e3 | 2.06  | 0.25 | 58: | 89   | 1.21e3 | 2.11  | 0.26 | 85:  | 114  | 7.86e2 | 1.38 | C |
| 5:  | 37   | 2.57e3 | 4.51   | 0.55  | 32: | 64   | 1.39e2 | 0.24  | 0.03 | 59: | 89   | 8.70e1 | 0.15  | 0.02 | 86:  | 115  | 9.00e1 | 0.16 | C |
| 6:  | 38   | 2.30e3 | 4.04   | 0.50  | 33: | 64   | 2.46e3 | 4.31  | 0.53 | 60: | 90   | 8.75e2 | 1.53  | 0.19 | 87:  | 115  | 6.83e2 | 1.20 | C |
| 7:  | 39   | 1.15e4 | 20.15  | 2.48  | 34: | 65   | 1.77e3 | 3.11  | 0.38 | 61: | 91   | 1.97e3 | 3.45  | 0.42 | 88:  | 116  | 8.80e2 | 1.54 | C |
| 8:  | 40   | 5.70e4 | 100.00 | 12.29 | 35: | 66   | 1.89e3 | 3.31  | 0.41 | 62: | 92   | 9.61e2 | 1.69  | 0.21 | 89:  | 117  | 8.95e2 | 1.57 | C |
| 9:  | 41   | 2.95e4 | 51.78  | 6.36  | 36: | 67   | 6.78e3 | 11.88 | 1.46 | 63: | 93   | 9.25e2 | 1.62  | 0.20 | 90:  | 118  | 5.33e2 | 0.93 | C |
| 10: | 42   | 9.40e3 | 16.49  | 2.03  | 37: | 68   | 5.69e3 | 9.98  | 1.23 | 64: | 94   | 1.01e3 | 1.77  | 0.22 | 91:  | 119  | 1.07e3 | 1.87 | C |
| 11: | 43   | 2.28e4 | 40.05  | 4.92  | 38: | 69   | 1.78e4 | 31.14 | 3.83 | 65: | 95   | 1.84e3 | 3.23  | 0.40 | 92:  | 120  | 3.44e2 | 0.60 | C |
| 12: | 44   | 3.16e4 | 55.36  | 6.80  | 39: | 70   | 1.08e4 | 18.90 | 2.32 | 66: | 96   | 3.02e3 | 5.29  | 0.65 | 93:  | 121  | 1.12e3 | 1.97 | C |
| 13: | 45   | 2.51e3 | 4.41   | 0.54  | 40: | 71   | 4.97e3 | 8.71  | 1.07 | 67: | 97   | 7.75e3 | 13.59 | 1.67 | 94:  | 122  | 5.90e1 | 0.10 | C |
| 14: | 46   | 1.58e3 | 2.77   | 0.34  | 41: | 72   | 1.27e3 | 2.22  | 0.27 | 68: | 98   | 3.39e3 | 5.94  | 0.73 | 95:  | 123  | 3.78e2 | 0.66 | C |
| 15: | 47   | 1.64e3 | 2.88   | 0.35  | 42: | 73   | 4.71e3 | 8.26  | 1.01 | 69: | 99   | 6.96e2 | 1.22  | 0.15 | 96:  | 124  | 1.08e3 | 1.89 | C |
| 16: | 48   | 1.87e3 | 3.27   | 0.40  | 43: | 74   | 1.51e3 | 2.66  | 0.33 | 70: | 100  | 9.50e2 | 1.67  | 0.20 | 97:  | 124  | 1.70e2 | 0.30 | C |
| 17: | 49   | 1.21e3 | 2.11   | 0.26  | 44: | 75   | 1.43e3 | 2.50  | 0.31 | 71: | 101  | 5.53e2 | 0.97  | 0.12 | 98:  | 125  | 1.48e3 | 2.60 | C |
| 18: | 50   | 2.65e3 | 4.66   | 0.57  | 45: | 76   | 9.02e2 | 1.58  | 0.19 | 72: | 102  | 9.29e2 | 1.63  | 0.20 | 99:  | 126  | 6.81e2 | 1.19 | C |
| 19: | 51   | 2.48e3 | 4.36   | 0.54  | 46: | 77   | 2.19e3 | 3.84  | 0.47 | 73: | 103  | 9.42e2 | 1.65  | 0.20 | 100: | 127  | 3.89e2 | 0.68 | C |
| 20: | 52   | 1.78e3 | 3.13   | 0.38  | 47: | 78   | 1.94e3 | 3.39  | 0.42 | 74: | 104  | 6.31e2 | 1.11  | 0.14 | 101: | 128  | 5.58e2 | 0.98 | C |
| 21: | 53   | 4.68e3 | 8.21   | 1.01  | 48: | 79   | 1.93e3 | 3.38  | 0.42 | 75: | 105  | 8.63e2 | 1.51  | 0.19 | 102: | 129  | 4.14e2 | 0.73 | C |
| 22: | 54   | 5.31e3 | 9.31   | 1.14  | 49: | 80   | 1.54e3 | 2.71  | 0.33 | 76: | 106  | 1.15e3 | 2.02  | 0.25 | 103: | 130  | 3.20e1 | 0.06 | C |
| 23: | 55   | 2.92e4 | 51.24  | 6.30  | 50: | 81   | 2.50e3 | 4.39  | 0.54 | 77: | 107  | 1.03e3 | 1.81  | 0.22 | 104: | 130  | 4.50e2 | 0.79 | C |
| 24: | 56   | 1.47e4 | 25.86  | 3.18  | 51: | 82   | 3.71e3 | 6.50  | 0.80 | 78: | 108  | 3.95e2 | 0.69  | 0.09 | 105: | 131  | 9.63e2 | 1.69 | C |
| 25: | 57   | 1.60e4 | 27.98  | 3.44  | 52: | 83   | 1.05e4 | 18.34 | 2.25 | 79: | 109  | 1.53e3 | 2.69  | 0.33 | 106: | 132  | 3.96e2 | 0.69 | C |
| 26: | 58   | 1.86e3 | 3.25   | 0.40  | 53: | 84   | 5.71e3 | 10.01 | 1.23 | 80: | 110  | 2.65e2 | 0.46  | 0.06 | 107: | 133  | 7.88e2 | 1.38 | C |
| 27: | 59   | 1.76e3 | 3.09   | 0.38  | 54: | 85   | 2.28e3 | 3.99  | 0.49 | 81: | 110  | 1.22e3 | 2.14  | 0.26 | 108: | 134  | 6.60e1 | 0.12 | C |

Figura A9. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco I (T<sub>R</sub> = 59,803) trovato nel campione 1 (Pontetto). Struttura ipotizzata: 1-pentadecene C<sub>15</sub>H<sub>30</sub> MW = 210,40

PONNETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1bis 10530 (70.247) Cm (10525:10532)

Scan El+  
3.47e4



PONNETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1bis 10530 (70.247) Cm (10525:10532)

Scan El+

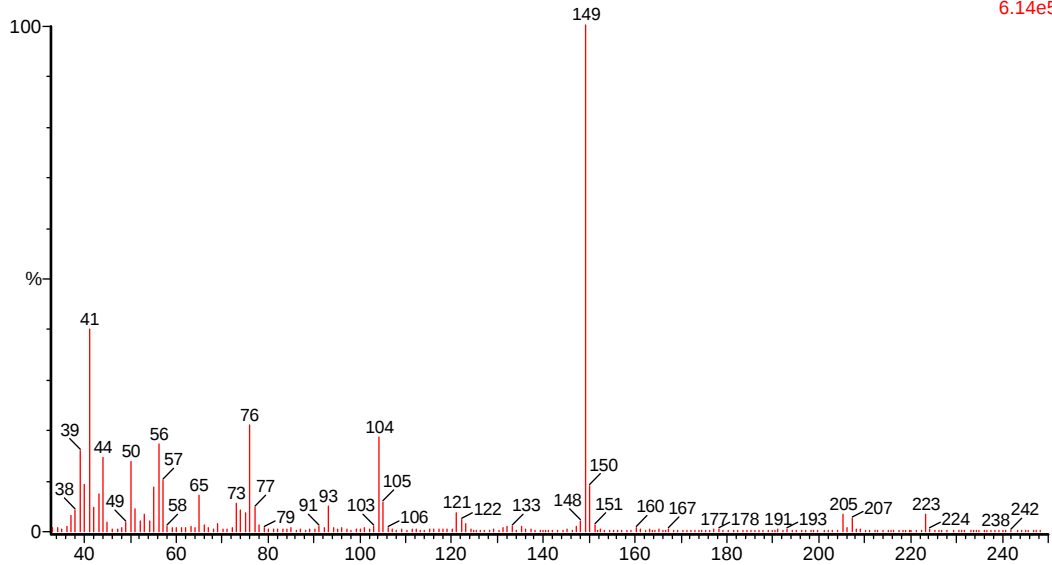
| No  | Mass | Inten  | %BPI   | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC |
|-----|------|--------|--------|------|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|-------|------|
| 1:  | 33   | 2.22e3 | 6.40   | 0.48 | 28: | 58   | 2.34e3 | 6.74  | 0.51 | 55: | 84   | 6.58e3 | 18.95 | 1.43 | 82:  | 107  | 1.23e3 | 3.53  | 0    |
| 2:  | 34   | 2.74e3 | 7.90   | 0.60 | 29: | 59   | 1.91e3 | 5.51  | 0.42 | 56: | 85   | 4.90e3 | 14.12 | 1.07 | 83:  | 108  | 3.66e2 | 1.05  | 0    |
| 3:  | 35   | 1.60e3 | 4.61   | 0.35 | 30: | 60   | 1.27e3 | 3.66  | 0.28 | 57: | 86   | 9.03e2 | 2.60  | 0.20 | 84:  | 109  | 7.83e2 | 2.26  | 0    |
| 4:  | 36   | 2.45e3 | 7.07   | 0.53 | 31: | 61   | 9.37e2 | 2.70  | 0.20 | 58: | 87   | 7.85e2 | 2.26  | 0.17 | 85:  | 110  | 1.96e3 | 5.66  | 0    |
| 5:  | 37   | 5.20e2 | 1.50   | 0.11 | 32: | 62   | 2.20e1 | 0.06  | 0.00 | 59: | 88   | 5.00e2 | 1.44  | 0.11 | 86:  | 111  | 5.10e3 | 14.68 | 1    |
| 6:  | 38   | 2.68e3 | 7.72   | 0.58 | 33: | 63   | 1.66e3 | 4.78  | 0.36 | 60: | 89   | 1.52e2 | 0.44  | 0.03 | 87:  | 112  | 2.47e3 | 7.11  | 0    |
| 7:  | 38   | 8.69e2 | 2.50   | 0.19 | 34: | 63   | 8.60e1 | 0.25  | 0.02 | 61: | 89   | 1.41e3 | 4.07  | 0.31 | 88:  | 113  | 7.43e2 | 2.14  | 0    |
| 8:  | 39   | 1.01e4 | 29.11  | 2.20 | 35: | 64   | 1.47e3 | 4.23  | 0.32 | 62: | 90   | 1.53e2 | 0.44  | 0.03 | 89:  | 114  | 2.79e2 | 0.80  | 0    |
| 9:  | 40   | 1.55e4 | 44.72  | 3.38 | 36: | 65   | 1.63e3 | 4.68  | 0.35 | 63: | 91   | 1.78e3 | 5.12  | 0.39 | 90:  | 115  | 9.02e2 | 2.60  | 0    |
| 10: | 41   | 3.47e4 | 100.00 | 7.57 | 37: | 66   | 2.20e3 | 6.34  | 0.48 | 64: | 92   | 4.86e2 | 1.40  | 0.11 | 91:  | 116  | 7.36e2 | 2.12  | 0    |
| 11: | 42   | 1.01e4 | 29.19  | 2.21 | 38: | 67   | 7.31e3 | 21.04 | 1.59 | 65: | 93   | 8.90e2 | 2.56  | 0.19 | 92:  | 117  | 8.37e2 | 2.41  | 0    |
| 12: | 43   | 3.03e4 | 87.19  | 6.60 | 39: | 68   | 6.06e3 | 17.45 | 1.32 | 66: | 93   | 1.25e3 | 3.59  | 0.27 | 93:  | 118  | 8.59e2 | 2.47  | 0    |
| 13: | 44   | 2.87e4 | 82.71  | 6.26 | 40: | 69   | 2.08e4 | 59.96 | 4.54 | 67: | 94   | 5.27e2 | 1.52  | 0.11 | 94:  | 119  | 1.14e2 | 0.33  | 0    |
| 14: | 45   | 2.74e3 | 7.89   | 0.60 | 41: | 70   | 1.16e4 | 33.48 | 2.53 | 68: | 95   | 2.30e3 | 6.62  | 0.50 | 95:  | 119  | 5.74e2 | 1.65  | 0    |
| 15: | 46   | 1.44e3 | 4.16   | 0.31 | 42: | 71   | 7.82e3 | 22.52 | 1.70 | 69: | 96   | 3.95e3 | 11.37 | 0.86 | 96:  | 120  | 8.38e2 | 2.41  | 0    |
| 16: | 47   | 6.32e2 | 1.82   | 0.14 | 43: | 72   | 1.30e3 | 3.74  | 0.28 | 70: | 97   | 1.23e4 | 35.42 | 2.68 | 97:  | 121  | 1.00e2 | 0.29  | 0    |
| 17: | 48   | 1.67e3 | 4.80   | 0.36 | 44: | 73   | 4.26e3 | 12.28 | 0.93 | 71: | 98   | 3.29e3 | 9.48  | 0.72 | 98:  | 122  | 5.61e2 | 1.62  | 0    |
| 18: | 48   | 2.00e2 | 0.58   | 0.04 | 45: | 74   | 8.37e2 | 2.41  | 0.18 | 72: | 99   | 1.07e3 | 3.09  | 0.23 | 99:  | 123  | 3.92e2 | 1.13  | 0    |
| 19: | 49   | 2.06e3 | 5.92   | 0.45 | 46: | 75   | 1.64e3 | 4.74  | 0.36 | 73: | 100  | 1.16e3 | 3.34  | 0.25 | 100: | 123  | 8.82e2 | 2.54  | 0    |
| 20: | 50   | 1.89e3 | 5.43   | 0.41 | 47: | 76   | 9.51e2 | 2.74  | 0.21 | 74: | 101  | 8.25e2 | 2.38  | 0.18 | 101: | 124  | 6.53e2 | 1.88  | 0    |
| 21: | 51   | 2.01e3 | 5.80   | 0.44 | 48: | 77   | 2.17e3 | 6.25  | 0.47 | 75: | 102  | 1.31e2 | 0.38  | 0.03 | 102: | 125  | 2.21e3 | 6.37  | 0    |
| 22: | 52   | 2.41e3 | 6.94   | 0.53 | 49: | 78   | 1.35e3 | 3.90  | 0.30 | 76: | 103  | 4.79e2 | 1.38  | 0.10 | 103: | 126  | 1.20e3 | 3.45  | 0    |
| 23: | 53   | 3.81e3 | 10.98  | 0.83 | 50: | 79   | 2.38e3 | 6.86  | 0.52 | 77: | 104  | 7.80e2 | 2.25  | 0.17 | 104: | 127  | 2.36e2 | 0.68  | 0    |
| 24: | 54   | 6.42e3 | 18.49  | 1.40 | 51: | 80   | 1.66e3 | 4.78  | 0.36 | 78: | 104  | 1.68e2 | 0.48  | 0.04 | 105: | 128  | 6.89e2 | 1.98  | 0    |
| 25: | 55   | 2.90e4 | 83.42  | 6.31 | 52: | 81   | 4.60e3 | 13.25 | 1.00 | 79: | 105  | 8.91e2 | 2.57  | 0.19 | 106: | 129  | 2.02e2 | 0.58  | 0    |
| 26: | 56   | 1.63e4 | 46.83  | 3.54 | 53: | 82   | 6.33e3 | 18.23 | 1.38 | 80: | 106  | 9.10e1 | 0.26  | 0.02 | 107: | 129  | 4.19e2 | 1.21  | 0    |
| 27: | 57   | 2.07e4 | 59.49  | 4.50 | 54: | 83   | 1.52e4 | 43.89 | 3.32 | 81: | 106  | 6.09e2 | 1.75  | 0.13 | 108: | 130  | 1.67e2 | 0.48  | 0    |

Figura A10. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco L (T<sub>R</sub> = 70,247) trovato nel campione 1 (Pontetto). Struttura ipotizzata: 1-esadecene C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> MW = 224,43

PONTEETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1 12342 (82.329) Cm (12339:12345)

Scan EI+  
6.14e5



PONTEETTO 20.07.2005 ALGHE SPME-HS/GC-MS

STVT GNV 05 1 12342 (82.329) Cm (12339:12345)

Scan EI+

| No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No  | Mass | Inten  | %BPI  | %TIC | No   | Mass | Inten  | %BPI | % |
|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|-------|------|-----|------|--------|-------|------|------|------|--------|------|---|
| 1:  | 33   | 3.98e3 | 0.65  | 0.16 | 28: | 60   | 2.70e3 | 0.44  | 0.11 | 55: | 87   | 1.75e3 | 0.29  | 0.07 | 82:  | 114  | 4.60e2 | 0.07 | 0 |
| 2:  | 34   | 2.66e3 | 0.43  | 0.11 | 29: | 61   | 3.96e3 | 0.64  | 0.16 | 56: | 88   | 7.78e2 | 0.13  | 0.03 | 83:  | 115  | 2.41e3 | 0.39 | 0 |
| 3:  | 35   | 1.15e3 | 0.19  | 0.05 | 30: | 62   | 2.60e3 | 0.42  | 0.11 | 57: | 89   | 1.80e3 | 0.29  | 0.07 | 84:  | 116  | 9.17e2 | 0.15 | 0 |
| 4:  | 36   | 4.75e3 | 0.77  | 0.19 | 31: | 63   | 4.68e3 | 0.76  | 0.19 | 58: | 90   | 1.11e3 | 0.18  | 0.05 | 85:  | 117  | 1.14e3 | 0.19 | 0 |
| 5:  | 37   | 1.83e4 | 2.98  | 0.74 | 32: | 64   | 3.76e3 | 0.61  | 0.15 | 59: | 91   | 4.86e3 | 0.79  | 0.20 | 86:  | 118  | 1.24e3 | 0.20 | 0 |
| 6:  | 38   | 2.46e4 | 4.01  | 1.00 | 33: | 65   | 4.34e4 | 7.06  | 1.76 | 60: | 92   | 3.04e3 | 0.49  | 0.12 | 87:  | 119  | 2.46e3 | 0.40 | 0 |
| 7:  | 39   | 9.75e4 | 15.88 | 3.96 | 34: | 66   | 6.26e3 | 1.02  | 0.25 | 61: | 93   | 3.03e4 | 4.93  | 1.23 | 88:  | 120  | 8.67e2 | 0.14 | 0 |
| 8:  | 40   | 5.63e4 | 9.16  | 2.28 | 35: | 67   | 3.13e3 | 0.51  | 0.13 | 62: | 94   | 3.48e3 | 0.57  | 0.14 | 89:  | 121  | 2.16e4 | 3.52 | 0 |
| 9:  | 41   | 2.44e5 | 39.73 | 9.91 | 36: | 68   | 1.61e3 | 0.26  | 0.07 | 63: | 95   | 2.03e3 | 0.33  | 0.08 | 90:  | 122  | 1.32e4 | 2.15 | 0 |
| 10: | 42   | 2.79e4 | 4.53  | 1.13 | 37: | 69   | 8.93e3 | 1.45  | 0.36 | 64: | 96   | 3.92e3 | 0.64  | 0.16 | 91:  | 123  | 7.64e3 | 1.24 | 0 |
| 11: | 43   | 4.36e4 | 7.09  | 1.77 | 38: | 70   | 2.23e3 | 0.36  | 0.09 | 65: | 97   | 2.07e3 | 0.34  | 0.08 | 92:  | 124  | 9.06e2 | 0.15 | 0 |
| 12: | 44   | 8.93e4 | 14.54 | 3.63 | 39: | 71   | 2.03e3 | 0.33  | 0.08 | 66: | 98   | 7.16e2 | 0.12  | 0.03 | 93:  | 125  | 6.80e1 | 0.01 | 0 |
| 13: | 45   | 1.03e4 | 1.68  | 0.42 | 40: | 72   | 3.92e3 | 0.64  | 0.16 | 67: | 99   | 8.59e2 | 0.14  | 0.03 | 94:  | 125  | 4.16e2 | 0.07 | 0 |
| 14: | 46   | 2.20e3 | 0.36  | 0.09 | 41: | 73   | 3.31e4 | 5.40  | 1.35 | 68: | 100  | 8.92e2 | 0.15  | 0.04 | 95:  | 126  | 6.47e2 | 0.11 | 0 |
| 15: | 47   | 1.94e3 | 0.32  | 0.08 | 42: | 74   | 2.52e4 | 4.09  | 1.02 | 69: | 101  | 2.54e3 | 0.41  | 0.10 | 96:  | 127  | 5.56e2 | 0.09 | 0 |
| 16: | 48   | 3.21e3 | 0.52  | 0.13 | 43: | 75   | 2.21e4 | 3.59  | 0.90 | 70: | 102  | 1.05e3 | 0.17  | 0.04 | 97:  | 128  | 6.93e2 | 0.11 | 0 |
| 17: | 49   | 1.06e4 | 1.72  | 0.43 | 44: | 76   | 1.28e5 | 20.90 | 5.21 | 71: | 103  | 5.04e3 | 0.82  | 0.20 | 98:  | 129  | 1.17e3 | 0.19 | 0 |
| 18: | 50   | 8.42e4 | 13.70 | 3.42 | 45: | 77   | 2.80e4 | 4.55  | 1.14 | 72: | 104  | 1.13e5 | 18.35 | 4.58 | 99:  | 130  | 6.20e2 | 0.10 | 0 |
| 19: | 51   | 2.70e4 | 4.40  | 1.10 | 46: | 78   | 6.18e3 | 1.01  | 0.25 | 73: | 105  | 3.43e4 | 5.59  | 1.39 | 100: | 131  | 2.97e3 | 0.48 | 0 |
| 20: | 52   | 1.09e4 | 1.78  | 0.44 | 47: | 79   | 3.51e3 | 0.57  | 0.14 | 74: | 106  | 3.73e3 | 0.61  | 0.15 | 101: | 132  | 4.31e3 | 0.70 | 0 |
| 21: | 53   | 2.00e4 | 3.25  | 0.81 | 48: | 80   | 1.33e3 | 0.22  | 0.05 | 75: | 107  | 1.53e3 | 0.25  | 0.06 | 102: | 133  | 4.54e3 | 0.74 | 0 |
| 22: | 54   | 1.12e4 | 1.82  | 0.45 | 49: | 81   | 2.33e3 | 0.38  | 0.09 | 76: | 108  | 4.70e2 | 0.08  | 0.02 | 103: | 134  | 7.73e2 | 0.13 | 0 |
| 23: | 55   | 5.21e4 | 8.48  | 2.11 | 50: | 82   | 1.73e3 | 0.28  | 0.07 | 77: | 109  | 1.43e3 | 0.23  | 0.06 | 104: | 135  | 4.45e3 | 0.72 | 0 |
| 24: | 56   | 1.05e5 | 17.17 | 4.28 | 51: | 83   | 1.99e3 | 0.32  | 0.08 | 78: | 110  | 6.56e2 | 0.11  | 0.03 | 105: | 136  | 1.27e3 | 0.21 | 0 |
| 25: | 57   | 6.10e4 | 9.93  | 2.48 | 52: | 84   | 1.87e3 | 0.30  | 0.08 | 79: | 111  | 9.21e2 | 0.15  | 0.04 | 106: | 137  | 1.10e3 | 0.18 | 0 |
| 26: | 58   | 4.29e3 | 0.70  | 0.17 | 53: | 85   | 3.25e3 | 0.53  | 0.13 | 80: | 112  | 1.11e3 | 0.18  | 0.05 | 107: | 138  | 5.99e2 | 0.10 | 0 |
| 27: | 59   | 2.62e3 | 0.43  | 0.11 | 54: | 86   | 7.09e2 | 0.12  | 0.03 | 81: | 113  | 5.53e2 | 0.09  | 0.02 | 108: | 139  | 5.75e2 | 0.09 | 0 |

Figura A11. Spettro di massa e intensità relative dei rapporti m/z del picco M (TR = 82,329) trovato nel campione 1 (Pontetto). Struttura ipotizzata: dibutile ftalato C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> MW = 278,34

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN  
deve essere preventivamente autorizzata.  
Le richieste possono essere inviate a: [pubblicazioni@iss.it](mailto:pubblicazioni@iss.it).*

*Stampato da Tipografia Facciotti srl  
Vicolo Pian Due Torri 74, 00146 Roma*

*Roma, marzo 2006 (n. 1) 9° Suppl.*