



**STUDIO AMBIENTALE SULLO STATO DI  
SALUTE DELL'AMBIENTE MARINO  
NELL'AREA ANTISTANTE LO  
STABILIMENTO SOLVAY DI  
ROSIGNANO M.MO (LI)**



**RELAZIONE FINALE  
MAGGIO 2017**

# **Staff IAMC-CNR**

## **Responsabilità scientifica**

Dott. Simone Mirto

Dott. Michele Gristina

## **Staff tecnico scientifico acquisizioni e campionamento**

Dott. Francesca Ape

Dott. Maria Bonsignore

Dott. Gaspare Buffa

Dott. Carmelo Buscaino

Dott. Maria Cristina Mangano

Dott. Valeria Montalto

Dott. Marianna Musco

Dott. Alessandro Rinaldi

Dott. Daniela Salvagio Manta

Dott. Isabel Maneiro

Dott. Francesco Placenti

Dott. Enza Maria Quinci

Dott. Vincenzo Tancredi

Dott. Anna Traina

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>7</b>
<b>2. ANALISI DELLA BIBLIOGRAFIA ESISTENTE .....</b>	<b>11</b>
2.1. Indagini e studi precedenti .....	11
2.2. Ricostruzione del quadro ambientale dell'area sulla base delle conoscenze esistenti .....	13
<b>3. INDAGINI FISICO CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA, FITOPLANCTON E ZOOPLANCTON .....</b>	<b>22</b>
3.1. Attività di campionamento della colonna d'acqua, di fito e zooplancton .....	22
3.1.1. <i>Acquisizione dei parametri fisico-chimici della colonna d'acqua (T, S, pH, O<sub>2</sub>, clorofilla-a, torbidità).....</i>	22
3.2. Analisi chimiche delle acque.....	28
3.2.1. <i>Determinazione del contenuto totale in solidi sospesi (SST, Materia inorganica sospesa, Materia organica sospesa) .....</i>	28
3.2.2. <i>Determinazione della concentrazione di mercurio totale (Hg) e metilmercurio (MeHg) .....</i>	28
3.2.3. <i>Determinazioni delle concentrazioni di P e N totale, fosfati, ammoniaca, nitrati, nitriti) .....</i>	29
3.2.4. <i>Determinazione indice TRIX.....</i>	30
3.3. Risultati delle analisi fisico-chimiche della colonna d'acqua.....	31
3.3.1. <i>Parametri fisici .....</i>	31
3.3.2. <i>Solidi sospesi totali .....</i>	45
3.3.3. <i>Concentrazione di Mercurio totale (Hg) e Metilmercurio(MeHg).....</i>	64
3.3.4. <i>Nutrienti .....</i>	71
3.3.5. <i>Indice TRIX.....</i>	79
<b>4. ANALISI DEL FITOPLANCTON E DELLO ZOOPLANCTON .....</b>	<b>82</b>
4.1. Determinazione quali-quantitativa del fitoplancton .....	82
4.1.1. <i>EQB Fitoplancton.....</i>	84
4.2. Determinazione quali-quantitativa dello zooplancton .....	85
4.3. Risultati fitoplancton.....	87
4.3.1. <i>Composizione del fitoplancton durante il periodo di studio .....</i>	87

4.3.2. <i>Composizione mensile del fitoplancton</i> .....	93
4.3.3. <i>Distribuzione del fitoplancton per stazione</i> .....	97
4.3.4. <i>Indici biotici</i> .....	100
4.3.5. <i>Confronto con dati pregressi</i> .....	102
4.3.6. <i>EQB Fitoplancton</i> .....	104
4.3.7. <i>Conclusioni</i> .....	105
<b>4.4. Risultati zooplancton</b> .....	<b>107</b>
4.4.1. <i>Composizione mensile dello zooplancton</i> .....	107
4.4.2. <i>Analisi delle Abbondanze Relative</i> .....	122
4.4.3. <i>Analisi degli Indici di Diversità</i> .....	126
4.4.4. <i>Confronto con i dati pregressi relativi alle acque della fascia costiera toscana</i> .....	129
4.4.5. <i>Conclusioni</i> .....	130
<b>5. ANALISI DEI SEDIMENTI E DEI POPOLAMENTI BENTONICI MACROBENTONICI</b> .....	<b>132</b>
<b>5.1. Attività di campionamento dei sedimenti per analisi granulometriche e del macrozoobenthos</b> .....	<b>132</b>
<b>5.2. Analisi granulometrica</b> .....	<b>141</b>
5.2.1. <i>Classificazione granulometrica, determinazione dello <math>\Phi</math> medio e del grado di classazione dei sedimenti.</i> .....	141
5.2.2. <i>Risultati della Classificazione granulometrica, determinazione dello <math>\Phi</math> medio e del grado di classazione dei sedimenti analisi granulometriche</i> .....	141
<b>5.3. Analisi macrozoobenthos</b> .....	<b>146</b>
5.3.1. <i>Sorting e determinazione tassonomica (molluschi, policheti, crostacei, echinodermi)</i> .....	146
5.3.2. <i>Analisi dei principali indici di diversità dei popolamenti bentonici ed indicatori (AMBI, M-AMBI ed EQR)</i> .....	146
5.3.3. <i>Analisi dei principali popolamenti macrobentonici di fondo mobile e principali biocenosi bentoniche.</i> .....	147
5.3.4. <i>Indici di diversità e di qualità ambientale</i> .....	152
5.3.5. <i>Confronto con studi svolti in precedenza</i> .....	154
<b>5.4 Analisi della materia organica e delle comunità meiobentoniche nei sedimenti</b> .....	<b>156</b>
5.4.1. <i>Materia organica nei sedimenti marini</i> .....	156

5.4.2. <i>La meiofauna</i> .....	157
5.4.3. <i>Attività di campionamento dei sedimenti per analisi della materia organica e del meiobenthos</i> .....	160
5.4.4. <i>Analisi biochimiche della materia organica</i> .....	163
5.4.5. <i>Indicatori di qualità della materia organica</i> .....	164
5.4.6. <i>Estrazione dal sedimento, conteggio ed identificazione della meiofauna</i> .....	164
5.4.7. <i>Risultati della quantità e qualità della materia organica nei sedimenti superficiali</i> .....	165
5.4.8. <i>Risultati della quantità e qualità della materia organica lungo il profilo verticale dei sedimenti</i> .....	169
5.4.9. <i>Risultati meiofauna lungo il profilo verticale del sedimento</i> .....	177
5.4.10. <i>Confronto con studi precedenti</i> .....	180
<b>6. ANALISI DEI POPOLAMENTI BENTONICI: LA PRATERIA A POSIDONIA OCEANICA E CARTOGRAFIA DELLE BIOCENOSI</b> .....	<b>183</b>
<b>6.1. Attività di campionamento della Posidonia oceanica</b> .....	<b>183</b>
<b>6.2. Analisi della prateria a Posidonia oceanica</b> .....	<b>187</b>
6.2.1. <i>Fenologia</i> .....	188
6.2.2. <i>Biomassa</i> .....	189
6.2.3. <i>Lepidocronologia</i> .....	190
<b>6.3. Stato di salute della prateria a Posidonia oceanica</b> .....	<b>190</b>
6.3.1. <i>Macroripartizione</i> .....	191
6.3.2. <i>Microripartizione - Fenologia</i> .....	191
6.3.3. <i>Biomassa fogliare e degli epifiti</i> .....	193
6.3.4. <i>Lepidocronologia</i> .....	193
<b>6.4. Risultati delle analisi sulla prateria a Posidonia oceanica</b> .....	<b>196</b>
6.4.1. <i>Caratterizzazione della prateria</i> .....	196
6.4.2. <i>Caratteristiche dei siti indagati</i> .....	196
6.4.3. <i>Macro-ripartizione: Copertura e Densità fascicolare</i> .....	205
6.4.4. <i>Micro-ripartizione</i> .....	207
6.4.5. <i>Biomassa fogliare e degli epifiti</i> .....	211
6.4.6. <i>Lepidocronologia</i> .....	213

<b>6.5. Indice PREI .....</b>	<b>219</b>
<b>6.6. Balisage.....</b>	<b>223</b>
6.6.1. <i>Balisage sud - SS.....</i>	223
6.6.2. <i>Balisage nord - SN .....</i>	225
<b>6.7. Confronto con dati pregressi .....</b>	<b>227</b>
<b>6.8. Determinazione della biocenosi marine presenti .....</b>	<b>231</b>
6.8.1. <i>Svolgimento dei rilievi .....</i>	231
6.8.2. <i>Cartografia delle biocenosi .....</i>	234
<b>7. ANALISI DEI POPOLAMENTI BENTONICI: LE MACROALGHE .....</b>	<b>239</b>
<b>7.1. Attività di campionamento .....</b>	<b>241</b>
<b>7.2. Analisi macroalghe.....</b>	<b>242</b>
<b>7.3. Risultati macroalghe .....</b>	<b>244</b>
7.3.1. <i>Geomorfologia costiera e popolamenti macroalgali associati.....</i>	244
7.3.2. <i>Classificazione EQB macroalghe CARLIT.....</i>	250
<b>8. ANALISI DEI POPOLAMENTI BENTONICI: IL CORALLIGENO.....</b>	<b>252</b>
<b>8.1. Attività di campionamento .....</b>	<b>254</b>
<b>8.2. Analisi coralligeno.....</b>	<b>256</b>
<b>8.3. Valutazione dello stato ecologico- Indice ESCA .....</b>	<b>260</b>
<b>9. STUDIO DELLA RETE TROFICA .....</b>	<b>264</b>
<b>9.1. Attività di campionamento .....</b>	<b>264</b>
9.1.1. <i>Campionamento per l'analisi del contenuto di metalli pesanti in pesci, crostacei, echinodermi, gasteropodi e cefalopodi .....</i>	264
<b>9.2. Analisi della concentrazione di As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn nei tessuti.....</b>	<b>264</b>
9.2.1. <i>Determinazione analitica del mercurio.....</i>	264
9.2.2. <i>Determinazione analitiche altri metalli .....</i>	265
<b>9.3. Risultati rete trofica.....</b>	<b>265</b>
<b>9.4. Analisi dei metalli pesanti su Posidonia oceanica .....</b>	<b>270</b>
<b>10. ANALISI DEL BIOACCUMULO DI METALLI PESANTI IN ORGANISMI FILTRATORI (MITILI) .....</b>	<b>272</b>

<b>10.1. Posizionamento dei mitili .....</b>	<b>272</b>
<b>10.2. Analisi della concentrazione di As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn nei tessuti .....</b>	<b>273</b>
<i>10.2.1. Determinazione analitiche di mercurio .....</i>	<i>273</i>
<i>10.2.2. Determinazione analitiche altri metalli .....</i>	<i>273</i>
<b>10.3. Risultati bioaccumulo .....</b>	<b>274</b>
<b>11. VALUTAZIONE DELLO STATO CHIMICO DELL'AREA.....</b>	<b>279</b>
<b>11.1. Analisi bibliografica .....</b>	<b>279</b>
<b>11.2. Campionamento .....</b>	<b>281</b>
<b>11.3. Risultati .....</b>	<b>284</b>
<b>12. CONCLUSIONI .....</b>	<b>292</b>
<b>13. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>298</b>
<b>14. GLOSSARIO.....</b>	<b>309</b>

## 1. INTRODUZIONE

Il seguente documento riporta le attività svolte dall'Istituto per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) del CNR, nel periodo Dicembre 2015 - Ottobre 2016, relativamente allo " STUDIO AMBIENTALE SULLO STATO DI SALUTE DELL'AMBIENTE MARINO NELL'AREA ANTISTANTE LO STABILIMENTO".

Tale indagine intende rispondere alle prescrizioni formulate nel documento del 07/08/2015 relativo all'AIA N. 0000 177 dove viene riportato: *"1) il Gestore dovrà predisporre e presentare all'Autorità Competente entro 12 mesi dal rilascio del presente provvedimento AIA, uno studio ambientale aggiornato finalizzato alla verifica dello stato di salute dell'ambiente marino nell'area influenzata dalle attività dello stabilimento; tale studio dovrà considerare tutte le componenti biotiche e abiotiche del tratto di mare considerato ... lo studio dovrà contenere anche un'analisi comparativa con lo stato originario dei luoghi prima degli effetti conseguenti alla presenza dello stabilimento Solvay e un'analisi di scenario presente e futuro"*.

Il raggiungimento di tali obiettivi prevede lo svolgimento di differenti attività di monitoraggio che comprendono: esplorazioni geofisiche, analisi meteo-marine, indagini chimiche in differenti matrici (acqua, sedimento, solidi sospesi dello scarico, spiagge), studio del fito e dello zooplancton, dei popolamenti bentonici (macrozoobenthos, prateria di *Posidonia oceanica*, macroalghe, coralligeno) bioaccumulo di metalli pesanti lungo la rete trofica e biomonitoraggio con mitili.

Le attività di seguito descritte sono state svolte durante le 5 campagne "Solvay" effettuate con cadenza bimestrale a partire da Dicembre 2015 e sono finalizzate alla definizione dello "Stato Ambientale" attraverso la valutazione dello "Stato Ecologico" e dello "Stato Chimico" del tratto di mare antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano (Livorno), per una superficie di oltre 100 km<sup>2</sup> e compresa tra le coordinate (WGS84; Fig. 1.1):

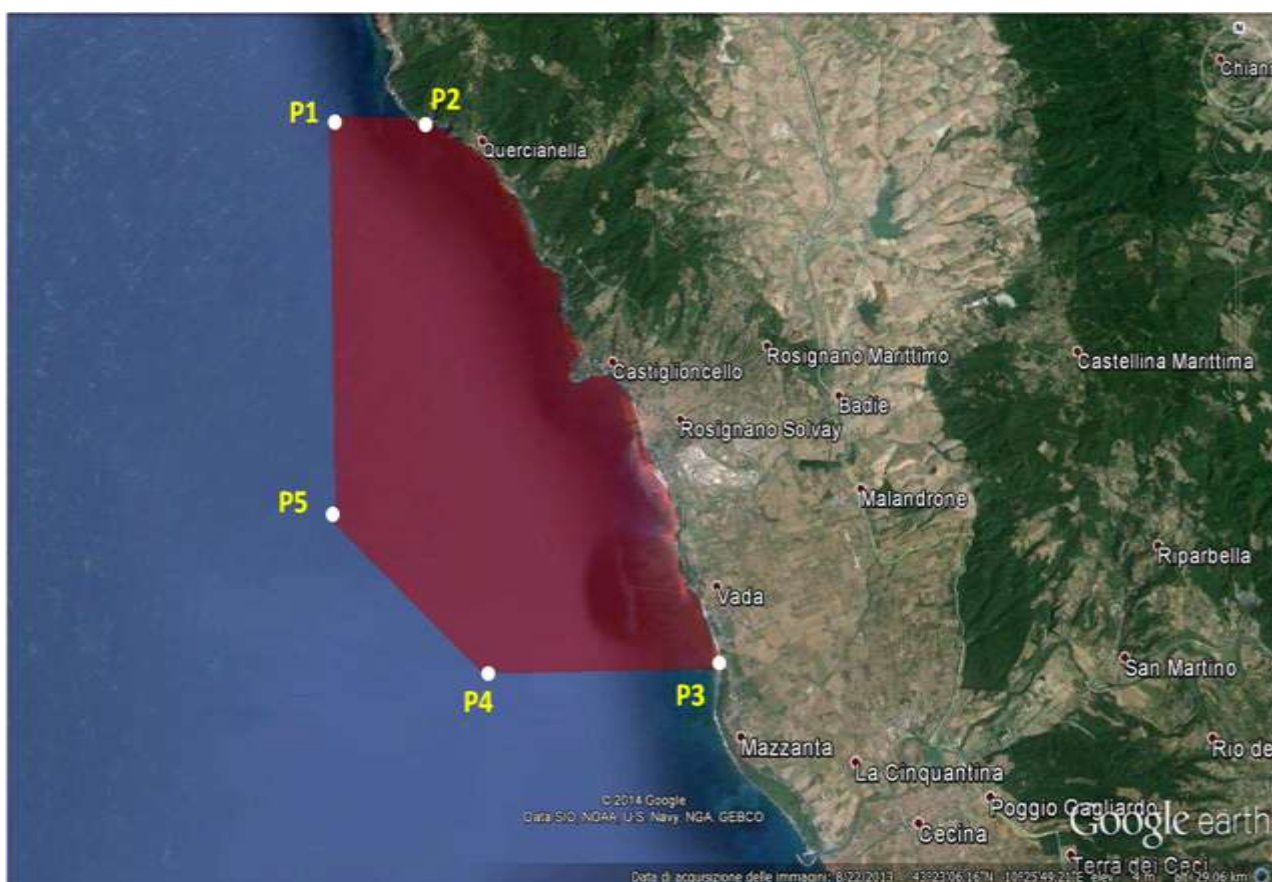
P1) 43°27'56,2'' N, 10°18'36,9'' E

P2) 43°27'56,2'' N, 10°20'22,9'' E

P3) 43°20'18,4'' N, 10°27'22,2'' E

P4) 43°20'18,4'' N, 10°22'48,6'' E

P5) 43°22'2,0'' N, 10°19' 40,0'' E



**Figura 1.1: Area di indagine**

Le attività di campionamento così come la scelta delle stazioni e le analisi di valutazione della qualità dell'area interessata, sono state svolte seguendo le direttive indicate nel capitolato "Indicazioni tecniche per lo studio ambientale sullo stato di salute dell'ambiente marino nell'area antistante lo stabilimento" fornito dalla committenza.

Tale capitolato, preventivamente trasmesso al MATT il 09.10.2015, è stato redatto tenendo conto dei risultati degli studi pregressi condotti nella stessa area, condiviso e integrato con le indicazioni ricevute in occasione dell'incontro tecnico effettuato presso la sede di ARPA Toscana il 03.02.2015.

Le attività effettuate nel presente studio riguardano diverse matrici (colonna d'acqua, plancton, sedimenti, biocenosi bentoniche e mitili), con parametri e frequenze diverse, che sono descritte in dettaglio negli appositi capitoli del documento.

Sono state condotte analisi fisico-chimiche della colonna d'acqua del fitoplancton e dello zooplancton con frequenza bimestrale per un anno (n. 5 campagne di prelievi), a bordo di un'imbarcazione da ricerca, su n. 11 stazioni di campionamento (10 per fito- e zooplancton).

Lungo la colonna d'acqua sono stati rilevati in continuo, da 0.5 (superficie) e con passo di 0.5 m fino al fondo, con una sonda multiparametrica e fluorimetrica, i seguenti parametri: Ossigeno disciolto, pH, Temperatura, Salinità, Clorofilla-*a*.

Sono stati prelevati campioni di acque in corrispondenza di due quote (superfici e fondo) per la misurazione dei seguenti parametri: Nitrati, Nitriti, Ammoniacale, Azoto totale, Fosforo reattivo (ortofosfato) e Fosforo totale.

Sui campioni di acqua prelevati sono state inoltre effettuate analisi chimico-fisiche per la determinazione delle concentrazioni di mercurio totale, metilmercurio e Solidi Sospesi Totali, utilizzando le metodiche di riferimento previste dalla normativa tecnica nazionale e internazionale.

I dati ottenuti sono stati anche utilizzati per calcolare il Livello trofico dell'ambiente marino costiero attraverso l'Indice TRIX, nelle varie stazioni esaminate.

È stata condotta l'analisi quali-quantitativa del fitoplancton tramite la composizione (genere e specie o comunque al massimo grado di determinazione tassonomica possibile) e dell'abbondanza di ogni unità tassonomica (cell/l), riportando in particolare la densità di Bacillariophyceae (o diatomee), Dinophyceae (o dinoflagellati) e di "altro fitoplancton" comprendente le classi *Chlorophyceae*, *Chrysophyceae*, *Cryptophyceae*, *Cyanophyceae*, *Dictyochophyceae*, *Euglenophyceae*, *Prasinophyceae*, *Prymnesiophyceae*, *Raphidophyceae* ed i *Coccolitoforidi*.

Sullo zooplancton è stata condotta l'analisi quali-quantitativa tramite la composizione (genere e specie o comunque al massimo grado di determinazione tassonomica possibile) e dell'abbondanza di ogni unità tassonomica.

Sono state svolte analisi dei popolamenti bentonici (macrozoobenthos), su n 6 stazioni di campionamento, per lo studio delle comunità di Molluschi, Policheti, Crostacei ed Echinodermi, su cui sono stati calcolati gli indici di diversità e di abbondanza relativa, nonché l'EQB indice M-AMBi così come previsto nel DM 260/2010.

Sono stati svolti rilievi dettagliati della prateria di *Posidonia oceanica* per la valutazione dello stato di salute che è stato determinato anche con l'applicazione dell'EQB *Posidonia oceanica* (Indice PREI, *Posidonia oceanica Rapid Easy Index*). In campo e in laboratorio sono stati valutati e registrati i seguenti parametri: densità, profondità e tipologia del limite superiore, ricoprimento, continuità della prateria, scalzamento della prateria, portamento dei rizomi (% rizomi plagiotropi), analisi fenologica, biomassa fogliare, biomassa degli epifiti, lepidocronologia e tipologia del limite superiore.

È stata inoltre condotta un'indagine con tecnologia Multibeam, sull'area oggetto di indagine, che ha consentito la restituzione di una cartografia dettagliata delle biocenosi presenti nell'area marina.

Sono stati effettuati rilievi delle macroalghe lungo la costa compresa fra Quercianella ed il Pontile Solvay, per la classificazione dello stato ecologico, utilizzando l'EQB Macroalghe (CARLIT), ed è stato effettuato anche lo studio dei popolamenti del coralligeno presente nelle Secche di Vada finalizzato alla valutazione dello stato di qualità (Indice ESCA) dell'area.

Sono state condotte analisi finalizzate a quantificare il contenuto di metalli pesanti accumulato nel tessuto di vertebrati e di invertebrati marini e nelle componenti fogliari e radicali delle praterie di *P. oceanica* e infine è stato condotto, con protocollo *Mussel Watch*, la valutazione del bioaccumulo di metalli pesanti in organismi filtratori (mitili), su un periodo di 6-10 mesi di stabulazione.

È stata inoltre effettuata la valutazione dello stato chimico del corpo idrico antistante lo Stabilimento Solvay, con analisi delle matrici acque e sedimento secondo quanto previsto dal DM 260/2010 integrato dal DLgs 172/2015.



## 2. ANALISI DELLA BIBLIOGRAFIA ESISTENTE

### 2.1. Indagini e studi precedenti

Si è proceduto con la raccolta della bibliografia esistente per l'area di indagine, nonché dei report e degli studi ambientali fatti negli anni precedenti al fine di completare il quadro ambientale che caratterizza l'area marino costiera antistante lo stabilimento Solvay. Inoltre, dai numerosi studi e monitoraggi delle acque della Toscana, pubblicati nel corso degli anni da ARPAT, sono stati estratti i dati inerenti la valutazione dello stato ecologico delle masse d'acqua prospiciente lo stabilimento e ritenuti più significativi, che sono stati quindi utilizzati per un confronto con i risultati ottenuti dal presente studio.

Infatti, a partire dalla prima metà degli anni '70, l'area di Rosignano è divenuta oggetto di diversi studi di caratterizzazione e monitoraggio ambientale volti alla determinazione del grado di inquinamento dell'area e dello stato di salute dell'ecosistema, secondo quanto predisposto alle normative ambientali ora vigenti (D.M. 260/2010 e D.Lgs 172/2015).

Di seguito viene schematizzato l'elenco dei principali studi presi in esame (Tab. 2.1), funzionali alla predisposizione della proposta dello studio di fattibilità e alla ricostruzione del quadro di insieme sulle conoscenze acquisite sull'area di indagine.

**Tabella 2.1: Elenco della documentazione bibliografica analizzata**

<b>Titolo</b>	<b>Autore</b>	<b>Anno</b>
<i>Caratterizzazione bionomica di fondi molli infralitorali dell'Alto Tirreno toscano</i>	Castelli et al.	1992
<i>Studio ambientale dell'ecosistema marino interessato dal refluo della società Solvay</i>	D.E.A.M	1998
<i>Caratterizzazione ecologica del tracciato di una eventuale condotta sottomarina per lo smaltimento del refluo Solvay</i>	ECON s.r.l.	2002
<i>Geomorfologia e bionomia bentonica</i>	ECON s.r.l.	2002
<i>Macrozoobenthos di fondo mobile</i>	ECON s.r.l.	2002
<i>Oceanografia fisica e chimica</i>	ECON s.r.l.	2002
<i>Plancton</i>	ECON s.r.l.	2002
<i>Indagine ambientale sulle acque marine costiere antistanti il sito Solvay di Rosignano</i>	ENVIRON	2012
<i>Indagini ambientali sull'area marina antistante al sito Solvay di Rosignano</i>	ENVIRON	2012
<i>Valutazione dell'impatto ambientale negativo indotto nell'ecosistema interessato dallo scarico a mare dello stabilimento Solvay (LI)</i>	ANPA- ARPAT	2001
<i>Controllo e tutela delle acque costiere in Toscana</i>	Regione Toscana e ARPAT	2002
<i>La qualità delle acque marino-costiere in Toscana</i>	Regione Toscana e ARPAT	2004
<i>Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della Toscana (attività Gennaio 2005 - Marzo 2006)</i>	ARPAT	2006
<i>MONIQUA- Monitoraggio della qualità delle acque e dell'ambiente marino. Relazione di sintesi dei tre anni di attività.</i>	ARPAT	2006
<i>Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della Toscana (attività Luglio 2006 - Gennaio 2007)</i>	ARPAT	2007
<i>Monitoraggio degli effetti degli scarichi di Solvay sull'ecosistema marino circostante</i>	ARPAT	2007
<i>Monitoraggio degli effetti degli scarichi di Solvay sull'ecosistema marino circostante</i>	ARPAT	2008
<i>Realizzazione indagine ecotossicologica sui solidi sospesi presenti nello scarico in mare della Solvay chimica di Rosignano anno 2011</i>	ARPAT	2011
<i>Annuario dati ambientali 2013</i>	ARPAT	2013
<i>Direttiva 2000/60/ce. qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano</i>	ARPAT	2014
<i>L'attività di controllo svolta da ARPAT sullo scarico generale dello stabilimento Solvay chimica Italia di Rosignano (LI).</i>	ARPAT	2014
<i>Annuario dati ambientali 2015</i>	ARPAT	2015
<i>Monitoraggio acque marino costiere della Toscana. Attività di monitoraggio 2014. Classificazione provvisoria II anno del triennio 2013-2015</i>	ARPAT	2015
<i>Annuario dati ambientali 2016</i>	ARPAT	2016
<i>Risposta dei sistemi della fascia costiera compresa tra Rosignano Solvay e Vada a cambiamenti ambientali naturali e/o antropici e strategie di mitigazione</i>	Università di Pisa	2014

## **2.2. Ricostruzione del quadro ambientale dell'area sulla base delle conoscenze esistenti**

Il piano di monitoraggio relativo alla colonna d'acqua *in situ* è stato attuato in concomitanza con l'insorgere delle prime normative a tutela delle acque marino costiere quali il D. Lgs 152/99 *“Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole”*. A questo inoltre si aggiunge una discontinuità spaziale nei siti prescelti per il campionamento, che spesso hanno interessato l'area più prossima allo scarico, sia in fase di ubicazione che in fase di valutazione degli effetti del suddetto scarico nell'area circostante (ad es. ARPAT, 2011; ARPAT, 2014). In generale, durante tutto il periodo di campionamento le condizioni fisiche della colonna d'acqua hanno mostrato valori che rientrano nei range tipici delle acque marine del Tirreno settentrionale, sebbene in taluni casi, nelle stazioni più vicine alla costa è stato possibile tracciare l'influenza di apporti di acque a temperature e/o salinità differenti da quelle prettamente marine e potenzialmente attribuibili ad influenze di natura terrigena e/o antropica.

Per quanto concerne l'Ossigeno Disciolto (DO), i dati pregressi non riportano un particolare gradiente tra le stazioni poste in prossimità della costa e quelle al largo e le variazioni temporali risultavano legate alle alternanze della temperatura e all'attività fotosintetica del popolamento fitoplanctonico registrata nelle medesime aree. In particolare, da quanto emerso nei due cicli di monitoraggio condotto da ARPAT a partire dal 1997, l'andamento della concentrazione di DO in colonna d'acqua nel primo triennio (1997-2000) risultava più regolare e prevalentemente associato alle variazioni di temperatura stagionali; al contrario nel periodo 2001-2004, i valori di saturazione oscillavano tra il 110% e il 90%, registrati rispettivamente in primavera ed in inverno in coincidenza dei massimi picchi di fioritura e di stasi fitoplanctonica (ARPAT, 2004; ARPAT, 2006).

Alla componente fitoplanctonica sono spesso state associate nel tempo le misure delle concentrazioni di clorofilla-a ottenute tramite profili verticali e/o orizzontali dei siti d'interesse. Analogamente alle concentrazioni di DO, l'elevata variabilità locale delle misure effettuate non hanno consentito di rilevare la presenza di alcun gradiente riconducibile alla presenza dello stabilimento. Infatti, come emerso dai profili di clorofilla-a registrati in 50 stazioni poste tra Punta Castiglioncello e Vada nel biennio 2000-2001, le concentrazioni medie erano rispettivamente pari a  $0.10 \pm 0.05 \mu\text{g/l}$  e  $0.12 \pm 0.05 \mu\text{g/l}$ , evidenziando concentrazioni riconducibili alle condizioni di

oligotrofia delle Acque dell'Alto Tirreno e del Mar Ligure, le cui variazioni erano principalmente attribuite alla componente stagionale (ECON, 2002).

Da un punto di vista quantitativo, la colonna d'acqua è stata caratterizzata da una relativa scarsità di particolato in sospensione che non mostrava tendenze temporali anche se, dal punto di vista spaziale, sembrava che i valori più elevati fossero raggruppati nella zona più prossima allo scarico (ARPAT, 2007); infatti quando confrontato con le concentrazioni e la torbidità rinvenuti nelle acque marine, il contenuto in corrispondenza dello scarico denotava un andamento quasi regolare con un aumento nel periodo autunno-inverno di ogni anno. Tale situazione può essere collegata alla distribuzione granulometrica dei solidi sospesi presenti nello scarico che, essendo costituiti in buona parte da particelle fini (> 90% pelite; ANPA-ARPAT, 2001), vengono dispersi in aree abbastanza estese, mentre la parte più grossolana si deposita nell'area più vicina allo scarico (DEAM, 2011; ARPAT, 2014).

La presenza di un particolato in sospensione tuttavia non sembrava influenzare la concentrazioni di mercurio in fase disciolta. Sebbene infatti, come dimostrato dall'esito del monitoraggio effettuato da ARPAT per il quadriennio 2010-2014, il superamento del parametro Mercurio è comune a quasi tutti i comuni della costa toscana (fatta eccezione per le coste dell'Argentario, costa Uccellina e costa di Piombino nel 2011 e l'isola di Capraia nel 2014, dove le concentrazioni risultavano inferiore al limite di legge fissato alla concentrazione di 0.01 µg/l), un recente studio condotto da ENVIRON (Marzo 2012) per valutare l'effettiva presenza di Mercurio (Hg) e Metilmercurio (MeHg) nella colonna d'acqua prospiciente l'impianto della Solvay, ha quantificato concentrazioni <1-2 ng/l, indipendentemente dal contenuto di solidi riscontrato nel campione tal quale e dal sito di campionamento.

Per quanto concerne la disponibilità di nutrienti (ammoniaca, nitrati, nitriti, fosfati e silicati) in colonna d'acqua non risultano criticità nella zona interessata dalle attività dello stabilimento tali da far discostare la zona di mare prospiciente dalle stazioni poste a nord ed a sud (ARPAT, 2008). In particolare dai dati di monitoraggio relativi alle campagne 2000-2001 (ECON, 2002) e dal piano di monitoraggio messo a punto dall'ARPAT nel quadriennio 2004-2008, è emerso che le concentrazioni di nutrienti misurate nei campioni superficiali ed in quelli di fondo non hanno registrato ampie fluttuazioni, con valori prevalentemente al di sotto dei limiti di rilevabilità dello strumento o comunque ritenuti accettabili in accordo ai limiti previsti dal D.Lgs. 152/2006 e dal D.M 260/2010.

Insieme agli inquinanti chimici non prioritari e gli elementi chimico fisici e idromorfologici a supporto, lo stato ecologico della colonna d'acqua antistante lo stabilimento è stato negli anni

definito attraverso la valutazione di elementi di natura biologica, ovvero fitoplancton, zooplancton, macroalghe, macrozoobenthos e angiosperme.

La biomassa fitoplanctonica è stata caratterizzata da nette differenze nella struttura e nelle abbondanze misurate nei differenti periodi con differenze significative tra la stagione primaverile e quella autunnale, sebbene i valori misurati risultino pari o leggermente superiori a quelli riportati in letteratura per l'area indagata. In generale la densità fitoplanctonica lungo tutta la costa variava da  $10^3$  a  $10^5$  cell/l a seconda della stagione e della disponibilità trofica del sistema, anche se dal 2004-2005 ad oggi le densità misurate nelle acque antistanti lo stabilimento sembrano in riduzione come si evince dal "Monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay" effettuato da ARPAT. In particolare nel periodo 2007-2008, i valori di densità fitoplanctonica non superavano le  $1.3 \times 10^4$  cell/l (ad eccezione della stazione F1 in cui si è verificata una fioritura di piccoli flagellati nell'estate 2007) (ARPAT, 2006b; ARPAT, 2008). Per quanto riguarda la composizione del popolamento, nel periodo primaverile la frazione maggiore era rappresentata da Flagellati di piccole dimensioni, mentre nel periodo autunnale il contributo maggiore era dato dalla presenza di Coccolitoforidi; i dinoflagellati erano, analogamente a quanto osservato negli anni precedenti, poco abbondanti (3-25% del totale), mentre le Dinophyceae erano la componente meno rappresentata e non superava mai il 22% dell'intero popolamento. In ogni caso, l'assenza di un preciso pattern spaziale suggeriva che le variazioni osservate non erano legate né alla distanza dal refluo della Solvay, né alla concentrazione dei nutrienti o a perturbazioni di origine continentale.

Per quanto concerne la componente zooplanctonica, le campagne condotte da ECON s.r.l. su 50 punti di prelievo hanno messo in luce la presenza di un popolamento più abbondante nei campioni tardo-primaverili (Giugno 2001) rispetto a quello tardo-estivo (Settembre 2000). Al contrario del fitoplancton, lo zooplancton sembra distribuirsi in maniera più coerente e regolare, in particolare nel periodo tardo-estivo; le densità maggiori sono state osservate nelle stazioni meno profonde (comprese tra 0 e -5 metri) dove in media sono stati contati 321.8 e 631.7 ind/m<sup>3</sup> rispettivamente nel 2000 e nel 2001, e risultava caratterizzato da una grande abbondanza di Copepodi. Nelle stazioni di largo, invece, dominavano Cladoceri e meroplankton che risultano favoriti sia per le differenti esigenze trofiche sia da particolari condizioni ecologiche che ne facilitano lo sviluppo. La biodiversità dello zooplancton, così come espressa dall'indice di Shannon-Wiener ( $H'$ ) è risultata molto stabile negli anni con valori mediamente di 4, sebbene potesse variare tra le località e tra i vari anni (i valori di  $H'$  variavano tra 3 e 5). Il valore più basso  $H' = 2.7$  è stato rilevato intorno all'isola di Capraia, dove le condizioni idrodinamiche sono significativamente diverse da quelle della costa (ARPAT Annuario, 2013).

I primi studi finalizzati alla caratterizzazione bionomica dell'area di indagine possono essere ricondotti ad una ricerca svolta tra il 1985 e il 1987 dal Centro Ricerche Ambiente Marino dell'ENEA, in collaborazione con le Università di Pisa e di Genova, ed in accordo con la Regione Toscana (Bianchi et al., 1993). Da queste ricerche è emerso che la piattaforma continentale interna presentava la tipica successione dei popolamenti legati ai sedimenti terrigeni, con una prevalenza di biocenosi SFBC (Sabbie Fine Ben Calibrate) in prossimità della costa e biocenosi VTC (Fanghi Terrigeni Costieri) al largo. Uno studio effettuato nel 1992 riportava nell'area antistante lo scarico a mare, un totale di 47 di Policheti appartenenti a 16 famiglie, mentre nella stazione immediatamente prospiciente lo scarico, non è stato rinvenuto alcun organismo macrozoobentonico. A discapito della ridotta estensione dell'area di studio, l'alta disomogeneità ambientale fa sì che coesistano specie caratteristiche di fondi molli e fondi duri (Castelli et al., 1992). Dal 1998 al 2001, l'ICRAM ha effettuato una serie di monitoraggi dell'area mediante analisi chimico-fisiche e delle comunità bentoniche, concludendo che, nonostante la deposizione di materiali portuali molto diversi si presentava complessivamente omogenea, le comunità macrozoobentoniche erano caratteristiche delle biocenosi dei Fanghi Terrigeni Costieri e del Detritico Infangato e presentavano una buona diversità e ricchezza specifica (MONIQUA, 2006). Nel 2002 la società ECON s.r.l., incaricata di valutare la compatibilità ambientale di una eventuale condotta sottomarina per lo smaltimento verso il largo del refluo Solvay, riportava una composizione bentonica comparabile con quella di altre aree limitrofe, con l'eccezione di quanto si osserva nella stazione posta nelle immediate vicinanze del refluo, dove le variazioni macroscopiche della comunità sono associate alle caratteristiche del fondale, che risulta fortemente compattato impedendo la colonizzazione della maggior parte delle specie bentoniche caratteristiche di fondi mobili a profondità comparabili. Ad ogni modo comunque l'elevata variabilità spaziale dei popolamenti macrozoobentonici, anche su scala relativamente piccola, non ha permesso di correlare le alterazioni delle biocenosi di fondo con variazioni di tipo stagionale e /o temporale (ARPAT, 2008).

Oltre alla componente macrozoobentonica, le angiosperme e in particolare lo stato delle praterie di *Posidonia oceanica* sono spesso state usate nelle indagini come indicatori biologici dello stato ambientale dell'area di interesse. A causa dell'impatto del refluo, le aree prossime allo scarico non mostrano la presenza di praterie di *Posidonia oceanica* (ECON, 2002) e risultano invece caratterizzate in superficie da uno strato di sabbia calcarea cementata, sotto al quale sono presenti abbondanti resti vegetali e rizomi di *Posidonia*, frammisti a sabbia. La prateria di *P. oceanica* dell'area marina circostante lo scarico è sottoposta ad un impatto negativo dovuto essenzialmente ai Solidi Sospesi Totali presenti nello scarico (ARPAT, 2014). La presenza di *P. oceanica* viva (foglie fresche, rizomi) è stata invece osservata nei siti più distanti dalla costa (ovvero le stazioni 7, 9, 10 e

15; ENVIRON, 2012). Quasi contestualmente, uno studio condotto dall'Università degli studi di Pisa (*“Risposta dei sistemi della fascia costiera compresa tra Rosignano Solvay e Vada a cambiamenti ambientali naturali e/o antropici e strategie di mitigazione”*, 2014) con lo scopo di definire una *“restoration window”* per valutare la capacità delle angiosperme di adattarsi all'ambiente naturale mediante esperimenti di trapianto, ha messo in evidenza che per quanto concerne *Cymodocea nodosa* la sopravvivenza era pari circa al 55%, con un numero di fasci prodotti pari a 4-15 volte quello rilevato nella prateria locale, portando ad ipotizzare una *“restoration window”* estesa fino a 9 anni, sebbene osservazioni sulla crescita di questa specie hanno portato a stimare a 10.5 anni l'età del clone più vecchio reperito in natura (Sintes et al., 2005). Per quanto concerne la *P. oceanica*, le percentuali di sopravvivenza tra piante provenienti da Livorno e quelle provenienti da Vada risultavano molto simili, nonostante si assisteva a differenze significative nei valori di germinazione che, seppur rientrando nel *range* dei valori rilevati per questa specie (70-90%, Balestri et al. 1998, Balestri & Bertini 2003, Balestri & Cinelli 2003, Balestri 2011 rapporto tecnico Solvay), risultavano più elevati utilizzando i semi provenienti da Livorno con valori di  $81.1 \pm 10.6$  rispetto alla percentuale di germinazione dei semi di Vada ( $37.0 \pm 7.4$ ). Più recentemente, la prateria situata di fronte la costa di Rosignano si è presentata alquanto articolata con la presenza di macchie, anche di notevoli dimensioni ed ha subito una regressione verso il largo del limite superiore causata dal notevole apporto di sedimenti (ARPAT, 2014).

Al fine di definire lo stato chimico delle acque antistanti la Solvay (in accordo a quanto riportato nel D.M. 260/10), studi precedenti hanno indagato e quantificato le sostanze chimiche prioritarie che l'analisi delle pressioni e degli impatti derivanti dalle attività antropiche avevano indicato come a rischio per le acque, i sedimenti e per gli organismi bioaccumulatori (mitili). Le concentrazioni di mercurio e tributilstagno (TBT) rinvenute nella stazione di Rosignano Lillatro a partire dal 2010 hanno determinato **un mancato raggiungimento dello stato chimico “BUONO”** a causa del superamento degli SQA previsti dalle normative in vigore (Tabella 2.2; ARPAT, 2014; ARPAT, 2015; ARPAT, 2016).

**Tabella 2.2: Stato chimico delle acque marino costiere – esiti monitoraggio al 2015 per la stazione di Rosignano Lillatro (dati estratti da Annuario ARPAT, 2016); in rosso i valori oltre il limite di legge nei differenti anni di monitoraggio**

Anno	Colonna d'acqua, $\mu\text{g l}^{-1}$						TBT
	Hg	Cr	Ni	As	Cd	Pb	
2010	0.85	1	2	2	0.1	0.5	
2011	0.01						
2012	0.03	1	3	1	0	0.5	0.0075
2013	0.29	<1	3	2	0.1	1.1	0.0013
2014	0.02	2	2	2	0.1	0.8	0.0007
2015	0.01	1	1	2	0.1	<1	0.0006
Limite di legge	0.01	4	20	5	0.2	7.2	0.0002

Sin dai primi anni 80 i dati disponibili sulle concentrazioni di mercurio o altri contaminanti all'interno di organismi, nella zona interessata dallo scarico dello stabilimento di Rosignano Solvay hanno dimostrato che la frazione di questi elementi maggiormente biodisponibile per gli organismi acquatici (come ad esempio il MeHg), tramite processi di bioaccumulo e biomagnificazione, è stata inevitabilmente trasferita alla rete trofica degli ecosistemi marini (Bacci et al., 1986). Studi pregressi riportavano maggiori concentrazioni di mercurio nella polpa di mitili appartenenti alla specie *Mytilus galloprovincialis* prelevati nelle acque antistanti Rosignano Solvay, quando confrontati con organismi raccolti nelle aree di Livorno e le Secche della Meloria, o in altre aree del Mediterraneo. I risultati mostravano infatti che le concentrazioni di mercurio aumentavano a partire da Rosignano Solvay verso NW fino alla zona a SE di Quercianella, dove si registravano le massime concentrazioni (3.8 mg/kg), per poi diminuire da Antignano fino alle Secche della Meloria. Una distribuzione analoga, era stata riscontrata per il cadmio, mentre piombo e rame si concentravano maggiormente nelle aree più a sud, nelle vicinanze dello scarico Solvay. Per tutti questi elementi (Hg, Cd, Pb e Cu), gli studi precedenti effettuati da ARPAT, individuano una chiara origine antropica e, per il solo mercurio, la provenienza è influenzata in maniera determinante dal contributo dell'impianto cloro-soda della Solvay (ARPAT, 2006b; ARPAT, 2007; ARPAT, 2008).

Nello studio condotto recentemente da ARPAT (*Monitoraggio acque marino costiere della Toscana Attività di monitoraggio 2014. Classificazione provvisoria II anno del triennio 2013-2015*; Tab. 2.3) lungo 13 siti prospicienti la costa Toscana, sono stati effettuati 2 campionamenti, a Marzo e a Settembre, in corrispondenza del periodo di minore e maggiore accrescimento gonadico dei mitili. Sebbene nelle aree di indagine le condizioni naturali (circolazione, apporti, geomorfologia, ecc.) ed antropiche varino in modo significativo, i valori medi di mercurio risultavano tutti al di sopra del SQA-MA indicato per questo elemento (*i.e.* 20  $\mu\text{g/kg}$ ) tranne che per le stazioni di Capraia (14.5  $\mu\text{g/kg}$ ) e Fiume Morto (< 20  $\mu\text{g/kg}$ ). In definitiva, però, in nessun caso, tranne che

nella zona dell'Argentario e davanti alla Laguna di Orbetello, si sono trovati valori tali da determinare un rischio per la salute o per l'ambiente, anche se le concentrazioni della zona Rosignano-Cecina sono mediamente elevate.

**Tabella 2.3: Concentrazioni di mercurio rinvenute nelle polpa del mitile *Mytilus galloprovincialis* nel quinquennio 2010-2014 lungo le coste Toscane (tabella estratta da ARPAT, 2015)**

Biota ( <i>Mytilus galloprovincialis</i> , Lamarck, 1819)		Mercurio				
		SQA-MA: 20µg/kg				
		2014	2013	2012	2011	2010
Costa Versilia	Forte dei Marmi	32	35	23	19	20
Costa del Serchio	Nettuno	23,5	38	21	27	18
Costa Pisana	Fiume Morto	14,5	42	34	57	58
Costa Livornese	Antignano	55	55	41	51	52
Costa Follonica	Carbonifera	21,5	35	18	42	27
Costa Punt'Ala	Foce Bruna	25,5	49	33	37	34
Costa Ombrone	Foce Ombrone	30,5	41	53	49	40
Costa Uccellina	Cala di Forno	657	154			
Costa Albegna	Foce Albegna	76,5	288	110	92	48
Costa dell'Argentario	Porto S. Stefano	803,5	578	1274	1555	1232
Costa Burano	Ansedonia	198			355	187
Arcipelago toscano	Portoferraio	115	71		53	43
Arcipelago toscano	Capraia	< 20	50	12		
<b>Legenda</b>		Mitili assenti o insufficienti per le analisi				
		Campionamento non previsto				

Studi precedenti hanno evidenziato come i quantitativi di mercurio sversati dallo stabilimento sono correlati al contenuto di mercurio misurato nel comparto biotico. In particolare, nella specie *Pachygrapsus marmoratus* (granchio), monitorata in prossimità del Pennello di Pietrabianca, nel periodo compreso tra il 1973 ed il 2000 (Bacci 1998- 2000), i valori misurati decrescevano esponenzialmente, passando da un valore medio di  $4.47 \pm 2.77$  mg/kg, misurato nel 1973, ad un valore minimo in media pari a di 0.01 mg/Kg, registrato rispettivamente nel 1997 e nel 1999 (Fig. 2.1) Andamenti simili vengono riportati per la specie *Patella*, dove i tenori di mercurio misurati separatamente in corrispondenza del mantello e del piede subivano una notevole riduzione nel periodo investigato, passando rispettivamente da  $5.91 \pm 1.64$  mg/Kg e  $0.62 \pm 0.18$  mg/Kg nel 1973 a  $0.19 \pm 0.05$  mg/kg e  $0.05 \pm 0.02$  mg/kg nel 2000 (Figg. 2.2-2.3).

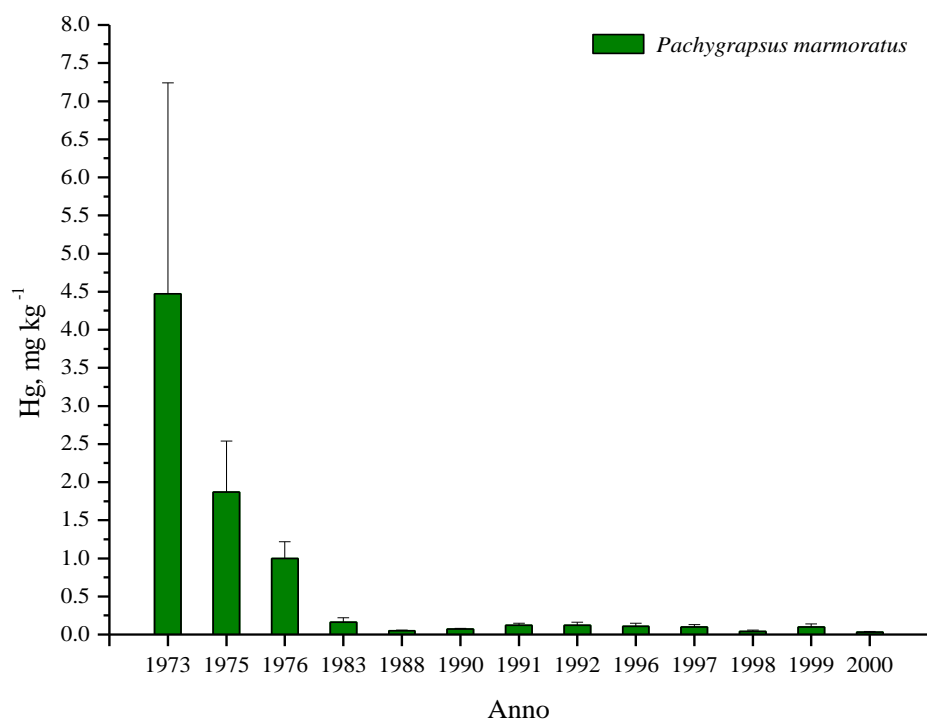


Figura 2.1: Evoluzione dei tenori di Hg in *Pachygrapsus marmoratus* nel tempo (Bacci et al., 1998-2000)

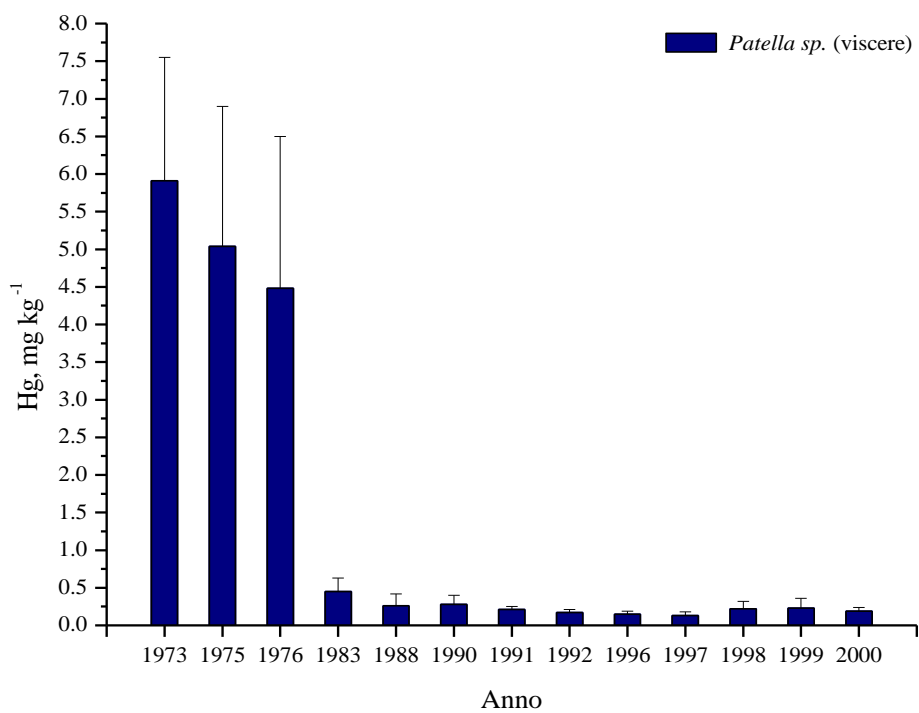


Figura 2.2: Evoluzione dei tenori di Hg nelle viscere di *Patella sp.* nel tempo (Bacci et al., 1998- 2000)

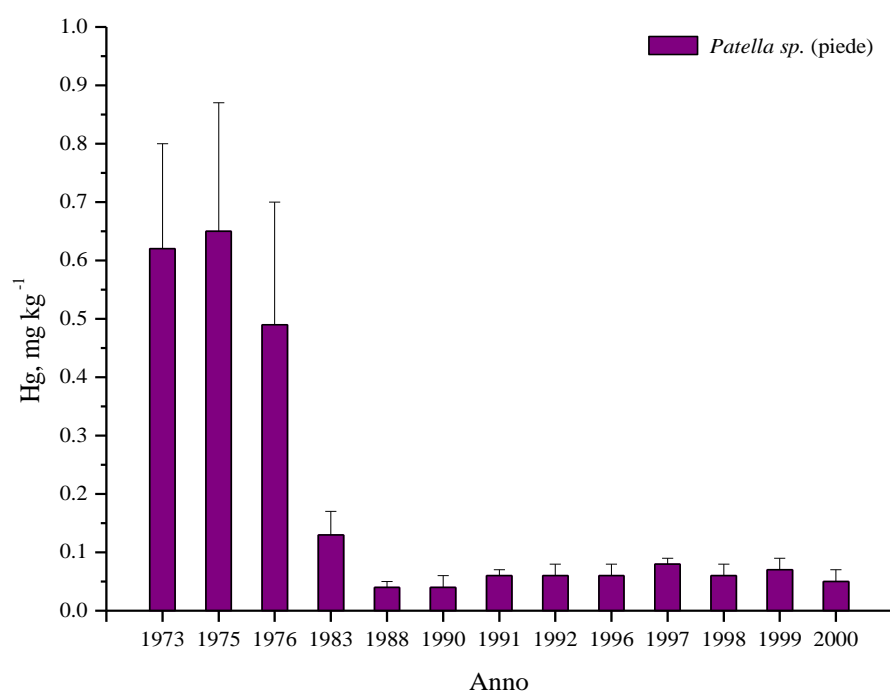


Figura 2.3: Evoluzione dei tenori di Hg nel piede di *Patella sp.* nel tempo (Bacci et al., 1998- 2000)

### 3. INDAGINI FISICO CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA, FITOPLANKTON E ZOOPLANKTON

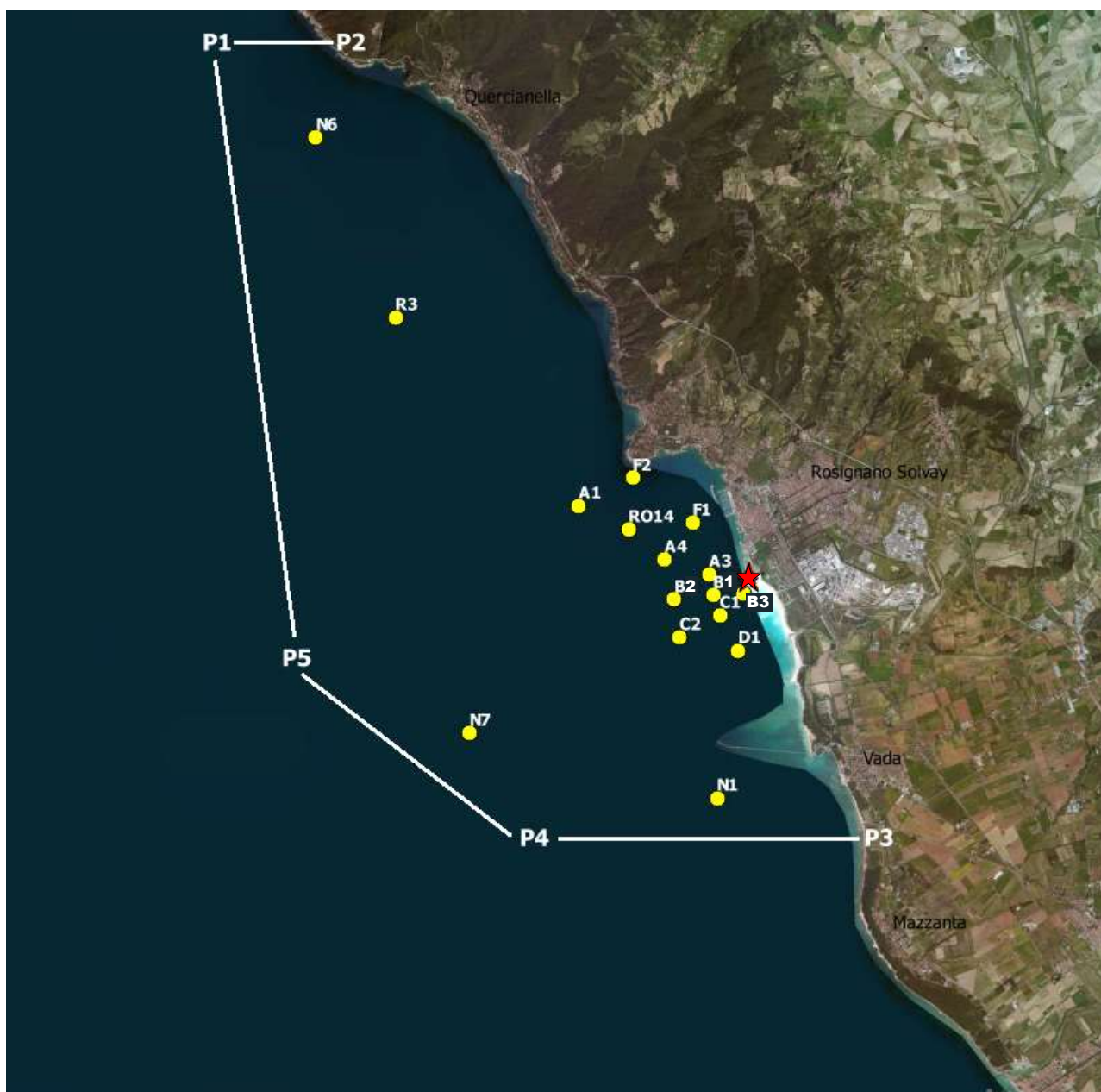
#### 3.1. Attività di campionamento della colonna d'acqua, di fito e zooplancton

Di seguito sono descritte le attività di campionamento svolte durante le cinque campagne effettuate.

##### *3.1.1. Acquisizione dei parametri fisico-chimici della colonna d'acqua (T, S, pH, O<sub>2</sub>, clorofilla-a, torbidità)*

Il campionamento è avvenuto a bordo della “Luigi Sanzo” e ha interessato 16 stazioni: in 11 stazioni sono state campionate acqua, fito e zooplancton, mentre le ulteriori 5 stazioni ,campionate esclusivamente nella prima campagna, sono state opportunamente selezionate all'interno dell'area di studio tra le batimetriche 0-25 e 25-50 m al fine di determinare lo stato fisico-chimico delle acque (Fig. 3.1;Tabelle 3.1-3.5).

I campionamenti d'acqua per le analisi chimiche e del fitoplancton sono stati effettuati con l'ausilio di una rosetta in cui erano fissate in totale 12 Bottiglie di Niskin (8-l) provvista di sonda multiparametrica e fluorimetrica (CTD), che ha permesso la misura in continuo dei parametri fisico-chimici (Temperatura, Salinità, pH, Ossigeno disciolto, Torbità, Clorofilla-a) lungo colonna d'acqua.



**Figura 3.1: Mappa di campionamento delle acque**

I campioni destinati alle analisi chimiche per la determinazione delle concentrazioni di mercurio (THg), metilmercurio (MeHg), solidi sospesi totali (SST), nutrienti, fosforo ed azoto totale, sono stati prelevati in corrispondenza di n. 2 quote per ciascuna stazione (superficie e fondo), tranne in alcune stazioni dove la ridotta batimetria e le avverse condizioni meteo-marine non hanno permesso il campionamento in una o in entrambe le quote nelle diverse campagne di prelievi. In ogni stazione tre repliche sono state considerate per le analisi dei solidi sospesi totali, mentre per quanto concerne nutrienti, P e N totale sono stati prelevati in doppio in tutte le stazioni; per le analisi del THg invece i campioni sono stati duplicati solo in corrispondenza di 2 stazioni, ovvero B1 e B3 (Tabelle 3.1-3.5). Infine nelle campagne effettuate tra Aprile e Agosto 2016, sono stati prelevati campioni di

acqua in corrispondenza dello scarico dello stabilimento al fine di determinare il contenuto di solidi sospesi immessi (Tabelle 3.4 e 3.5-3.8). I campioni d'acqua per l'analisi del fitoplancton sono stati prelevati in corrispondenza della quota superficiale, immediatamente conservati in bottiglie di vetro scuro da 500 ml con aggiunta di un'aliquota di 3 ml di soluzione di Lugol (1%).

Lo zooplancton è stato campionato utilizzando un retino (modello WP2 maglia da 200  $\mu\text{m}$ ), dotato di flussimetro per il calcolo del volume d'acqua filtrato. Il retino è stato trainato dall'imbarcazione, mantenendo una distanza di circa 15 metri dalla stessa, per almeno 2 minuti (tempo sufficiente al raggiungimento di 300-350 giri). Prima di procedere con la raccolta del campione, la maglia del retino è stata attentamente risciacquata (Fig. 3.2), il campione versato all'interno di barattoli in PVC (Kartell da 1 litro) e successivamente fissato con l'aggiunta di formalina fino a raggiungere una concentrazione del 4%.

Durante le cinque campagne, per ogni stazione di prelievo è stata compilata una tabella riassuntiva (Tabelle 3.1-3.5) in cui sono state riportate le informazioni ad essa relative (coordinate, profondità di campionamento e tipologie di analisi condotte).



**Figura 3.2: Retino utilizzato per il campionamento dello zooplancton**

**Tabella 3.1: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la I campagna Solvay in ciascuna stazione, ordinate per latitudine (= Lat, N); Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; THg = Mercurio totale; Nut = nutrienti (N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>, P-PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; Zoo = zooplancton**

Stazione	Lat	Long	Prof	Distanza da scarico Solvay Km	THg	Nut	N,P totale	SST	Plancton	
									Fito	Zoo
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	9.5	0.966	2	4	4	6	2	2
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	8.6	3.781	2	4		6	2	2
N7	43°21.5367'N	10°22.0041'E	47.9	6.043	2	4		6		
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	10.0	1.150	2	4	4	6	2	1
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.6	1.820	2	4	4	6	2	1
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	19.3	0,370	4	4	4	6	2	1
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	13.5	1.070	2	4	4	6	2	1
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	3.8	0,632	4	4	4	6	2	1
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.5	1.116	2	4	4	6	2	1
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	20.4	2.156	2	4	4	6	2	1
R014	43°23.4177'N	10°24.1962'E	24.2	2.860	2	4		6		
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.3	1.950	2	4	4	6	2	2
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.3	3.816	2	4	4	6		
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	19.5	3.184	2	4	4	6	2	2
R3	43°25.4963'N	10°21.0995'E	47.9	8.470	2	4		6		
N6	43°27.2021'N	10°20.0445'E	47.5	11.600	2	4		6		

**Tabella 3.2: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la II campagna Solvay in ciascuna stazione, ordinate per latitudine (= Lat, N); Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; THg = Mercurio totale; Nut = nutrienti (N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>, P-PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; Zoo = zooplancton**

Stazione	Lat	Long	Prof	Distanza da scarico Solvay Km	THg	Nut	N,P totale	SST	Plancton	
									Fito	Zoo
C1	43°22.6300' N	10°25.4400' E	9.5	0.966	2	4	4	6	2	2
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	8.6	3.781	2	4		6	2	2
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	10.0	1.150	2	4	4	6	2	2
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.6	1.820	2	4	4	6	2	2
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	19.3	0.370	-	-	-	-	-	-
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	13.5	1.070	2	4	4	6	2	2
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	3.8	0.632	4	4	4	6	2	2
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.5	1.116	2	4	4	6	2	2
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	20.4	2.156	2	4	4	6	2	2
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.3	1.950	2	4	4	6	2	2
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.3	3.816	2	4	4	6		
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	19.5	3.184	2	4	4	6	2	2

**Tabella 3.3: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la III campagna Solvay in ciascuna stazione, ordinate per latitudine (= Lat, N); Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; THg = Mercurio totale; Nut = nutrienti (N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>, P-PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; Zoo = zooplancton**

Stazione	Lat	Long	Prof	Distanza da scarico Solvay Km	THg	Nut	N,P totale	SST	Plancton	
									Fito	Zoo
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	9.5	0.966	2	4	4	6	2	2
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	8.6	3.781	2	4	4	6	2	2
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	10	1.150	2	4	4	6	2	2
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.6	1.820	2	4	4	6	2	2
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	19.3	0.370	4	4	4	6	2	2
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	13.5	1.070	2	4	4	6	2	2
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	3.8	0.632	4	4	4	4	2	2
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.5	1.116	2	4	4	6	2	2
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	20.4	2.156	2	4	4	6	2	2
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.3	1.950	2	4	4	6	2	2
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.3	3.816	2	4	4	6		
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	19.5	3.184	2	4	4	6	2	2
SCARICO								3		

**Tabella 3.4: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la IV campagna Solvay in ciascuna stazione, ordinate per latitudine (= Lat, N); Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; THg = Mercurio totale; Nut = nutrienti (N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>, P-PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; Zoo = zooplancton**

Stazione	Lat	Long	Prof	Distanza da scarico Solvay Km	THg	Nut	N,P totale	SST	Plancton	
									Fito	Zoo
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	9.5	0.966	2	4	4	6	2	2
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	8.6	3.781	2	4	4	6	2	2
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	10	1.150	2	4	4	6	2	2
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.6	1.820	2	4	4	6	2	2
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	19.3	0.370	4	4	4	6	2	2
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	13.5	1.070	2	4	4	6	2	2
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	3.8	0.632	4	4	4	6	2	2
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.5	1.116	2	4	4	6	2	2
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	20.4	2.156	2	4	4	6	2	2
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.3	1.950	2	4	4	6	2	2
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.3	3.816	2	4	4	6		
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	19.5	3.184	2	4	4	6	2	2
SCARICO								3		

**Tabella 3.5: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la V campagna Solvay in ciascuna stazione, ordinate per latitudine (= Lat, N); Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; THg = Mercurio totale; Nut = nutrienti (N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>, P-PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; Zoo = zooplancton**

Stazione	Lat	Long	Prof	Distanza da scarico Solvay Km	THg	Nut	N,P totale	SST	Plancton	
									Fito	Zoo
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	9.5	0.966	2	2	2	6	2	2
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	8.6	3.781	2	2	2	6	2	2
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	10	1.150	2	2	2	6	-	-
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.6	1.820	2	2	2	6	2	2
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	19.3	0.370	2	2	2	6	2	2
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	13.5	1.070	2	2	2	6	2	2
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	3.8	0.632	2	2	2	-	-	-
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.5	1.116	2	2	2	6	2	2
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	20.4	2.156	2	2	2	6	2	2
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.3	1.950	2	2	2	6	2	2
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.3	3.816	2	2	2	6	-	-
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	19.5	3.184	2	2	2	-	-	-
SCARICO								3		

## 3.2. Analisi chimiche delle acque

### 3.2.1. *Determinazione del contenuto totale in solidi sospesi (SST, Materia inorganica sospesa, Materia organica sospesa)*

I campioni di acqua prelevati per ciascuna stazione sono stati conservati in bidoni da 10 litri appositamente etichettati ed una volta a terra, sono stati immediatamente processati attraverso filtrazione su filtri in fibra di vetro e cellulosa (Whatman GF/F, diametro 47 mm con porosità da 0.45  $\mu\text{m}$ ) precedentemente messi in stufa e pre-pesati (Fig. 3.3). I filtri ottenuti sono stati quindi conservati ad una temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  e trasferiti in laboratorio, dove successivamente sono stati riposti in stufa a  $100^{\circ}\text{C}$  fino a raggiungimento di un peso costante per poi essere trasferiti in una muffola settata alla temperatura di  $450^{\circ}\text{C}$  per ricavarne il peso delle ceneri.



**Figura 3.3: Dettaglio di un prelievo superficiale di acqua tramite Niskin, montate in serie su una rosetta (sinistra) e fase di filtrazione del campione a terra (destra)**

### 3.2.2. *Determinazione della concentrazione di mercurio totale (Hg) e metilmercurio (MeHg)*

Le fasi di preparazione ed analisi di mercurio totale sono state effettuate presso i laboratori di biogeochimica dell'IAMC-CNR di Capo Granitola. L'analisi è stata eseguita sul campione tal quale, prelevando aliquote di 400  $\mu\text{l}$  con una micropipetta di precisione. Il campione, posto in apposite navicelle di quarzo, è stato analizzato in DMA 80 sulla base delle indicazioni riportate dal

protocollo analitico US EPA 1631. Ai fini del controllo di qualità delle analisi (QC), sono stati analizzati bianchi di preparazione, campioni con aggiunte a concentrazione nota (*spike*) e campioni in doppio, per determinare, rispettivamente, il valore del limite di detezione ( $3\sigma$  associata alla lettura dei bianchi =  $2.0 \text{ ng l}^{-1}$ ), l'accuratezza (percentuale di recupero degli *spike* =  $85 \div 115\%$ ) e la riproducibilità (media della differenza % tra campioni in doppio = 15%).

La determinazione del metilmercurio nei campioni d'acqua di mare è stata eseguita presso il dipartimento di Scienze Ambientali dell'Istituto Jožef Stefan" della Ljubljana (Slovenia) attraverso estrazione mediante solvente, etilazione isoterma e rilevazione in GC/CV AFS. Circa 70 ml di campione d'acqua è stato pesato direttamente in una bottiglia in vetro con tappo a vite da 125 ml. Dopo l'aggiunta di HCl (5 ml) e di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) i campioni sono stati agitati per la durata di una notte. Dopo aver separato la fase organica da quella acquosa 40 mL di acqua Milli-Q sono stati addizionati alla soluzione di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La fase organica è stata poi vaporizzata in un bagnetto d'acqua a  $T = 80^\circ\text{C}$ . Per assicurarsi di rimuovere tutto il  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i campioni sono stati purificati (flusso di  $\text{N}_2$  per 5 minuti). I campioni acquosi sono poi stati trasferiti in vials di vetro dove il pH è stato aggiustato a 4.6. Dopo l'aggiunta di 50  $\mu\text{l}$  di  $\text{NaBEt}_4$  (1%) i campioni sono stati posti nell'autocampionatore del MERX by Brooks Rand. Il metilmercurio etilato come "etilmetilmercurio" è stato flussato in una trappola Tenax e decomposto termicamente ( $180^\circ\text{C}$ ) in una colonna CG isoterma. Le specie di mercurio sono state convertite in mercurio elementare ( $\text{Hg}^0$ ) per pirolisi ( $600^\circ\text{C}$ ) e misurate mediante CVAFS.

### 3.2.3. *Determinazioni delle concentrazioni di P e N totale, fosfati, ammoniaca, nitrati, nitriti*

Le analisi dei nutrienti disciolti sono state effettuate su campioni di acqua di mare, prelevati tramite bottiglie Niskin alla quota superficiale. I campioni, tal quali, sono stati conservati in fiale di polietilene di 15 ml, precedentemente condizionate in HCl 1M e acqua MilliQ e quindi immediatamente stoccate a  $-20^\circ\text{C}$ .

Le analisi sono state effettuate presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola mediante l'utilizzo di un autoanalizzatore a flusso continuo a più canali che permette la determinazione simultanea ed in continuo di ortofosfato, nitrato + nitrito, nitrito e ammoniaca, con i rispettivi *detection limits* di 0.01, 0.02, 0.01 e  $0.03 \mu\text{mol l}^{-1}$ . Le procedure chimiche seguite per la determinazione analitica dei nutrienti disciolti si basano su metodiche classiche (Grasshoff et al., 1999) adattate a sistemi di misura automatici.

Per quanto riguarda azoto e fosforo totale, le analisi sono state effettuate su campioni di acqua di mare, anch'essi prelevati tramite bottiglie Niskin. I campioni, tal quali, sono stati conservati in fiale di polietilene di 250 ml, precedentemente sciacquate con acqua MilliQ e quindi immediatamente stoccate a -20°C. Le analisi sono state effettuate presso i laboratori Dr. AITA & ASSOCIATED INSPECTORS-ITALIA S.r.l. (accreditati Accredia n. 0487 Rev. 3). Per quanto riguarda l'analisi del fosforo totale è stato applicato il metodo (accreditato) APAT CNR IRSA 4110°2 Man 29 2003, mentre per l'azoto totale è stato utilizzato un metodo interno, anch'esso accreditato, denominato MPCHA\_125 2014 rev.2.

---

#### 3.2.4. *Determinazione indice TRIX*

L'indice TRIX, individuato dal D.Lgs. 152/99, è un indice trofico utilizzato per definire lo stato di qualità delle acque marino costiere. Il suo valore numerico è dato da una combinazione di quattro variabili indicative delle principali componenti che caratterizzano la produzione primaria degli ecosistemi marini (nutrienti e biomassa fitoplanctonica) ed è stato messo a punto per esprimere le condizioni di trofia e del livello di produttività delle aree costiere applicando la seguente formula:

$$\text{Indice Trofico TRIX} = (\text{Log}(\text{Chl}a \times |\text{OD}\%| \times \text{N} \times \text{P}) + 1.5) / 1.2$$

dove,

Chl-a = concentrazione di clorofilla-a espressa in  $\text{mg}/\text{m}^3$

OD% = concentrazione di ossigeno disciolto espresso in percentuale

N = concentrazione di azoto inorganico disciolto ( $\text{N-NO}_2$ ,  $\text{N-NO}_3$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ )

P = concentrazione di fosforo totale espresso in  $\text{mg}/\text{l}$

Per il calcolo dell'indice, in questo studio sono stati considerate rispettivamente le concentrazioni di Chl-a e DO acquisite dalla sonda multiparametrica lungo il primo metro della colonna d'acqua e le concentrazioni di N e P misurate nella sola quota superficiale di ogni singola stazione. Nel caso di misurazioni in cui le concentrazioni risultavano al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento, si è scelto di adoperare la soglia di *detection limit* come concentrazione di riferimento per il P totale (i.e. 0.01  $\text{mg}/\text{l}$ ). I valori di TRIX sono quindi stati associati ad una delle 4 fasce di giudizio, alle

quali corrispondono 4 diverse classi di qualità rispetto alle condizioni di trofia e, quindi, allo stato ambientale dell'ambiente marino costiero (Fig. 3.4).

TRIX	Stato ambientale	Condizioni
2 – 4	ELEVATO	Buona trasparenza delle acque Assenza di anomale colorazioni delle acque Assenza di sottosaturazione di ossigeno disciolto nelle acque bentiche
4 – 5	BUONO	Occasionali intorbidimenti delle acque Occasionali anomale colorazioni delle acque Occasionali ipossie nelle acque bentiche
5 – 6	MEDIOCRE	Scarsa la trasparenza delle acque Anomale colorazioni delle acque Ipossie ed occasionali anossie delle acque bentiche Stati di sofferenza a livello di ecosistema bentonico
6 – 8	SCADENTE	Elevata torbidità delle acque Diffuse e persistenti anomalie nella colorazione delle acque Diffuse e persistenti ipossie/anossie nelle acque bentiche Morte di organismi bentonici; alterazione/semplificazione delle comunità bentoniche Danni economici nei settori del turismo, pesca ed acquacoltura

Figura 3.4: Legenda dello stato ambientale definito in base al valore dell'indice trofico TRIX

### 3.3. Risultati delle analisi fisico-chimiche della colonna d'acqua

#### 3.3.1. Parametri fisici

Come mostrato in Tab. 3.6 e nelle Figure 3.5-3.8, i valori di pH risultavano pressochè basici ed in linea con i valori di riferimento per le acque marine; ad eccezione della stazione A1 nel campionamento di Febbraio dove nonostante la profondità elevata, il profilo risulta leggermente più acido.

Per quanto concerne i profili termici della colonna d'acqua (Figure 3.9-3.12), le temperature seguono un andamento stagionale con minime superficiali registrate in Febbraio e comprese tra 13 e 14°C e massime di 22-23°C registrate nel campionamento estivo (Agosto) dove tra l'altro si assiste ad una marcata inversione dei profili con temperature elevate in superficie e la formazione di un potenziale termoclino alla batimetrica dei 15-18 metri (Fig. 3.13).

**Tabella 3.6: Valori di pH misurati alle due quote (sup = superficie e fondo) delle stazioni della campagna Solvay I (Dicembre 2015)**

Stazione	Quota	Dic. 2015
		pH
<b>D1</b>	sup.	8.19
	fondo	8.11
<b>C1</b>	sup.	8.28
	fondo	8.19
<b>B2</b>	sup.	8.26
	fondo	8.26
<b>B3</b>	sup.	8.27
	fondo	8.27
<b>C2</b>	sup.	8.25
	fondo	8.27
<b>N1</b>	sup.	8.29
	fondo	8.29
<b>N6</b>	sup.	8.24
	fondo	8.22
<b>R3</b>	sup.	8.24
	fondo	8.31
<b>A1</b>	sup.	8.25
	fondo	8.18
<b>F2</b>	sup.	8.15
	fondo	8.21
<b>R014</b>	sup.	8.22
	fondo	8.28
<b>F1</b>	sup.	8.16
	fondo	8.19
<b>A3</b>	sup.	8.24
	fondo	8.29
<b>B1</b>	sup.	8.30
	fondo	-
<b>A4</b>	sup.	8.20
	fondo	8.20
<b>N7</b>	sup.	8.19
	fondo	8.19

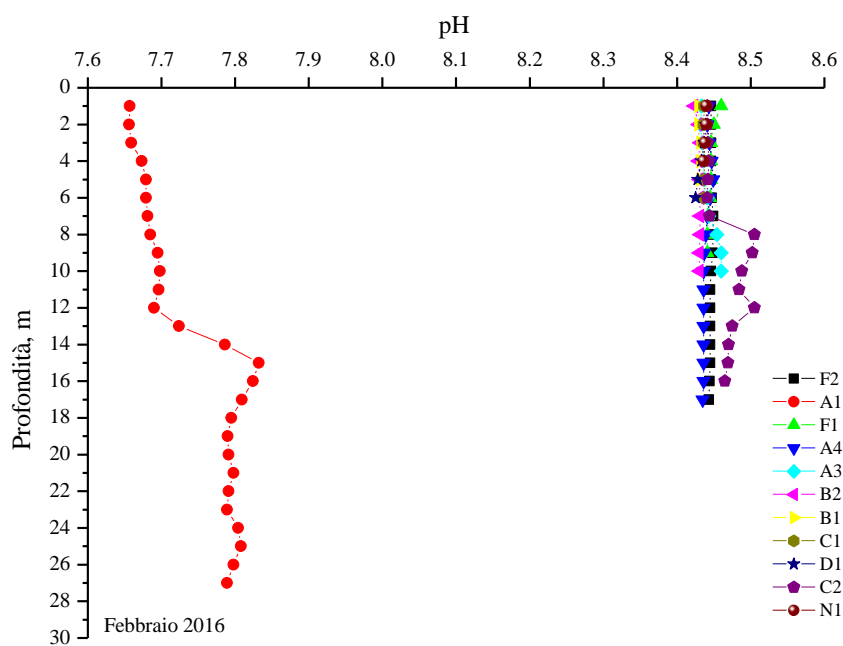


Figura 3.5: Profili di pH registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della II campagna Solvay (Febbraio 2016)

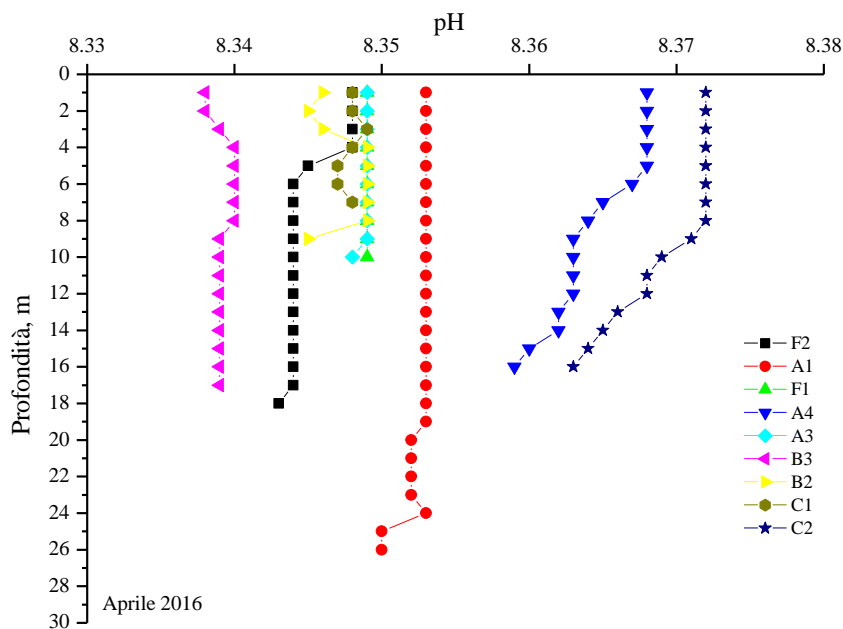


Figura 3.6: Profili di pH registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della III campagna Solvay (Aprile 2016)

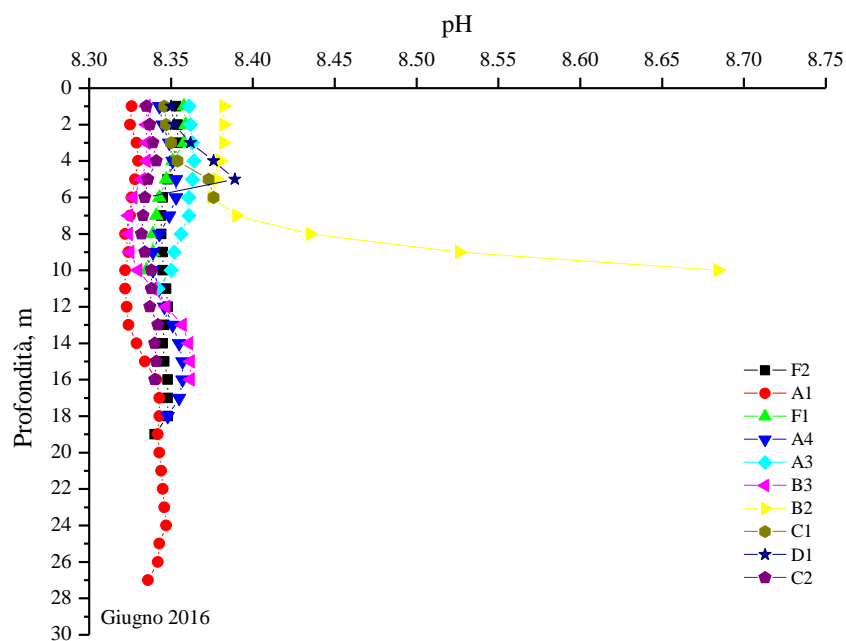


Figura 3.7: Profili di pH registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della IV campagna Solvay (Giugno 2016)

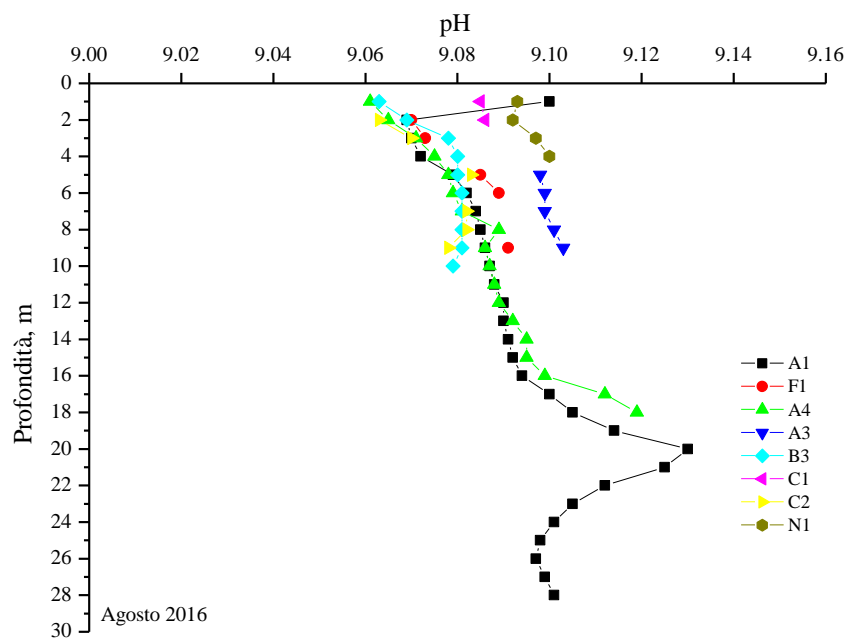


Figura 3.8: Profili di pH registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della V campagna Solvay (Agosto 2016)

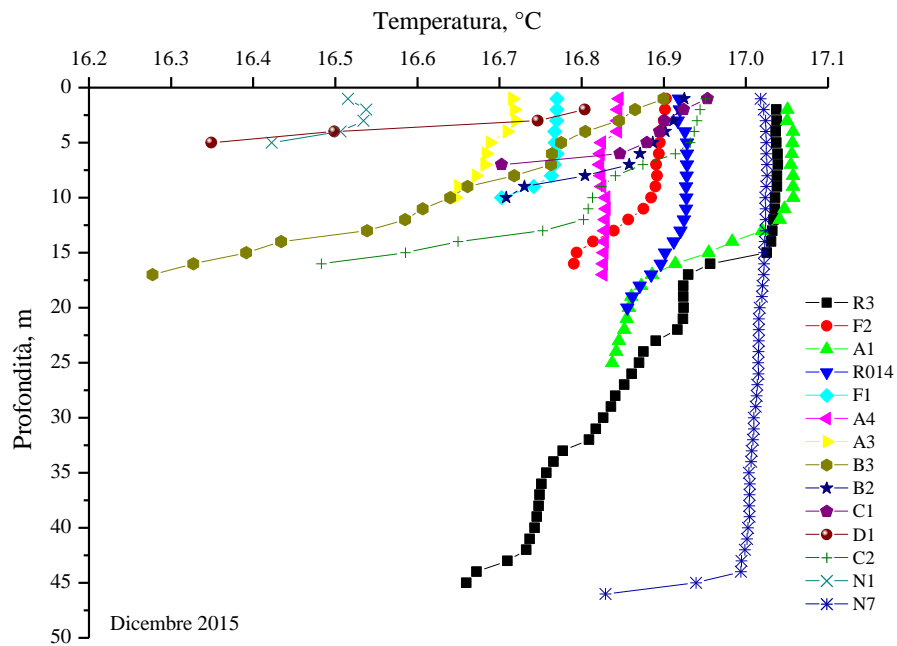


Figura 3.9: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della I campagna Solvay (Dicembre 2015)

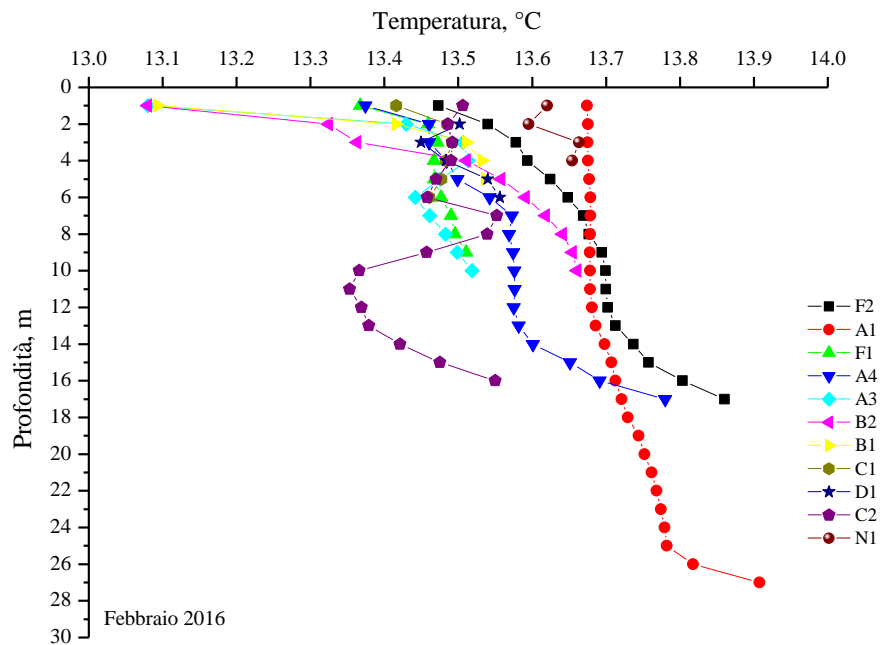
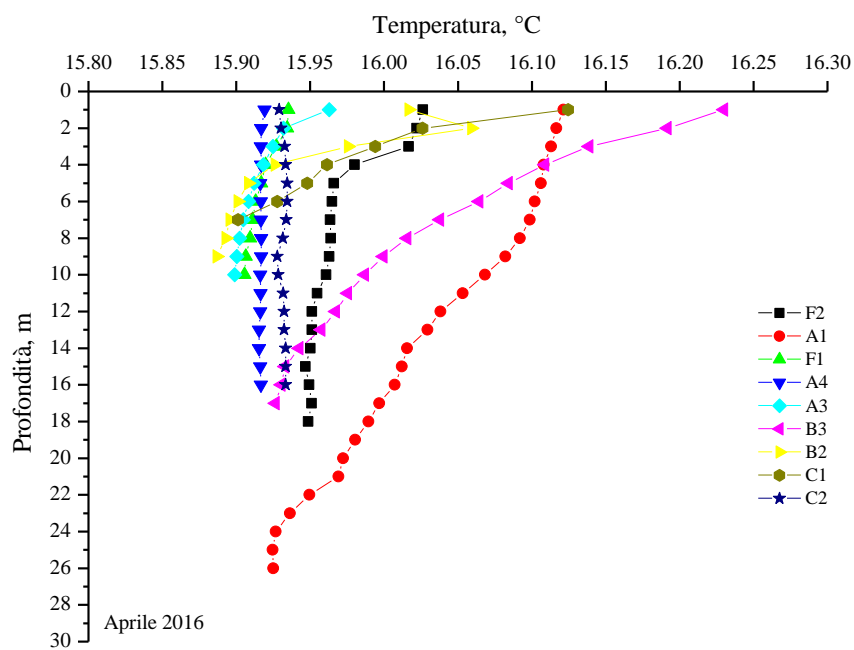
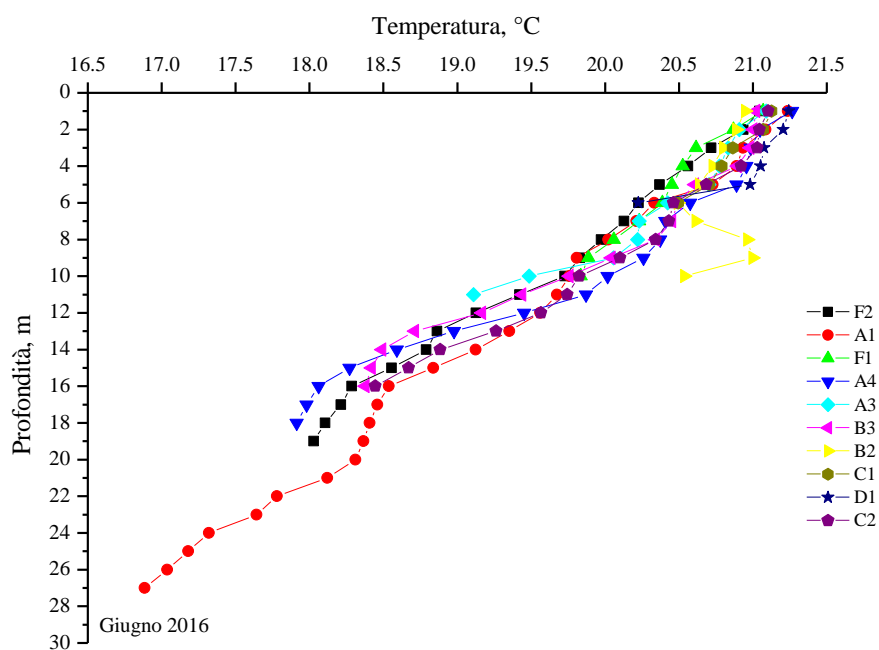


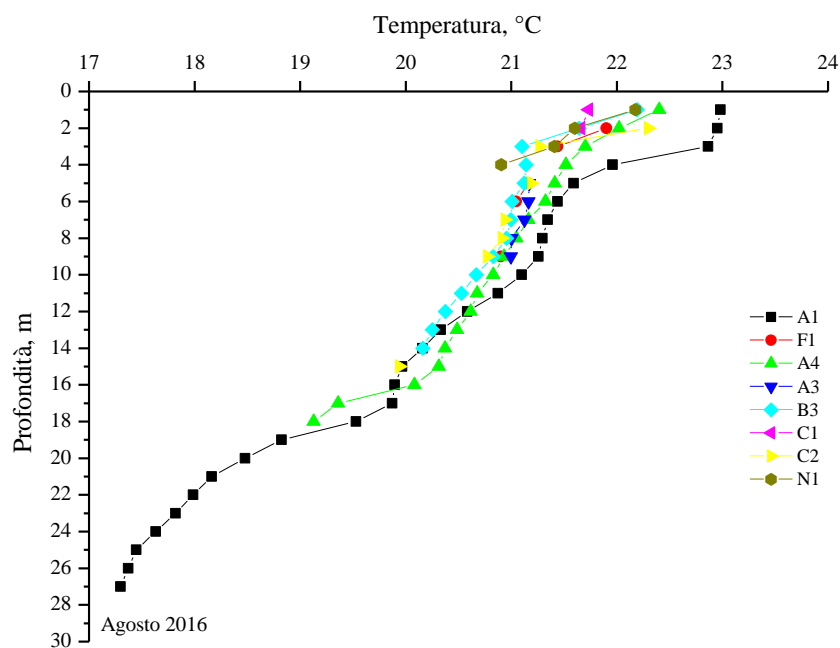
Figura 3.10: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della II campagna Solvay (Febbraio 2016)



**Figura 3.11: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della III campagna Solvay (Aprile 2016)**



**Figura 3.12: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della IV campagna Solvay (Giugno 2016)**



**Figura 3.13: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della V campagna Solvay (Agosto 2016)**

Analogamente, i valori di Ossigeno disciolto non mostrano variazioni significative tra le stazioni con valori minimi pari a  $7.26 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$  rinvenuti in Giugno (Fig. 3.17) e un massimo di  $8.81 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$  registrati in prossimità del fondo nella stazione A4 in Agosto (Fig. 3.18). In media comunque i valori sembrano confidanti con quelli riportati per le acque marino costiere con percentuali medie di saturazione prossime al 100 % e comprese tra  $94.35 \pm 0.79 \%$  e  $97.99 \pm 0.56 \%$  nei mesi invernali e primaverili (Figg. 3.14-3.16) e superiori al 100% nelle campagne estive di Giugno e Agosto (Figg. 3.17-3.18).

Per quanto concerne la salinità i valori registrati si sono mantenuti pressoché costanti e compresi tra i 36.92 e i 38.45 PSU (Figg. 3.19-3.23); tuttavia a partire dal mese di Giugno (Fig. 3.22), probabilmente a seguito di una stratificazione stagionale della colonna d'acqua, lo strato superficiale appare in generale meno salato, sebbene per tutti i parametri considerati comunque non si assiste ad un effetto dovuto alla presenza di acque con temperatura e/o densità differenti immessi esclusivamente dello scarico.

Infine, il parametro clorofilla-a non ha mostrato ampie variazione nelle campagne di monitoraggio effettuate durante i mesi di Dicembre 2015 e in quelle primaverili ed estive con valori medi sempre compresi tra  $0.06$  e  $0.11 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  (Figg. 3.24, 3.26-3.28). L'unica eccezione è rappresentata dal

campionamento effettuato in Febbraio dove le concentrazioni medie in tutte le stazioni risultavano maggiori e con valori compresi tra 0.21 e 0.29  $\mu\text{g l}^{-1}$ . (Fig. 3.25).

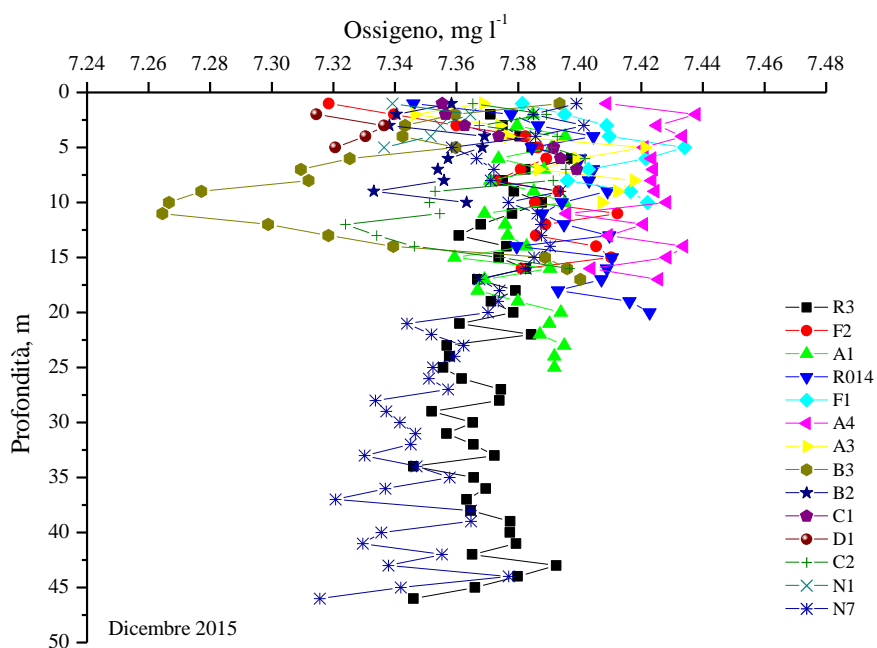


Figura 3.14: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay I (Dicembre 2015)

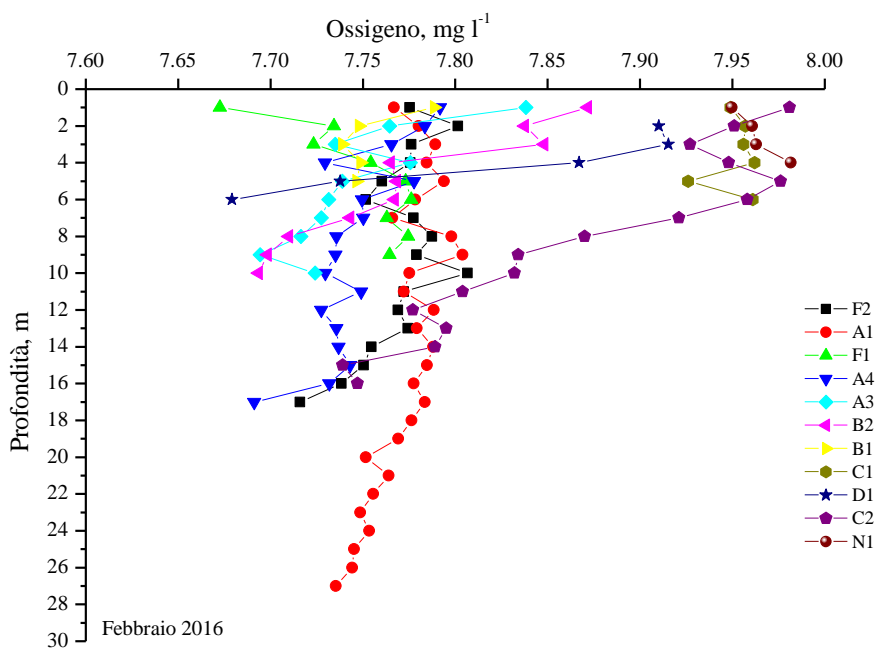


Figura 3.15: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay II (Febbraio 2016)

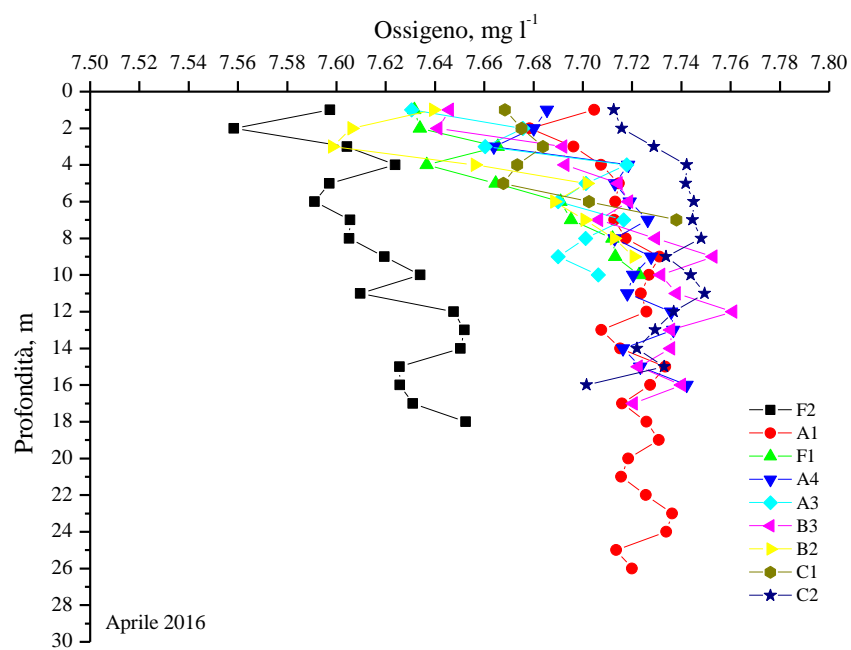


Figura 3.16: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay III (Aprile 2016)

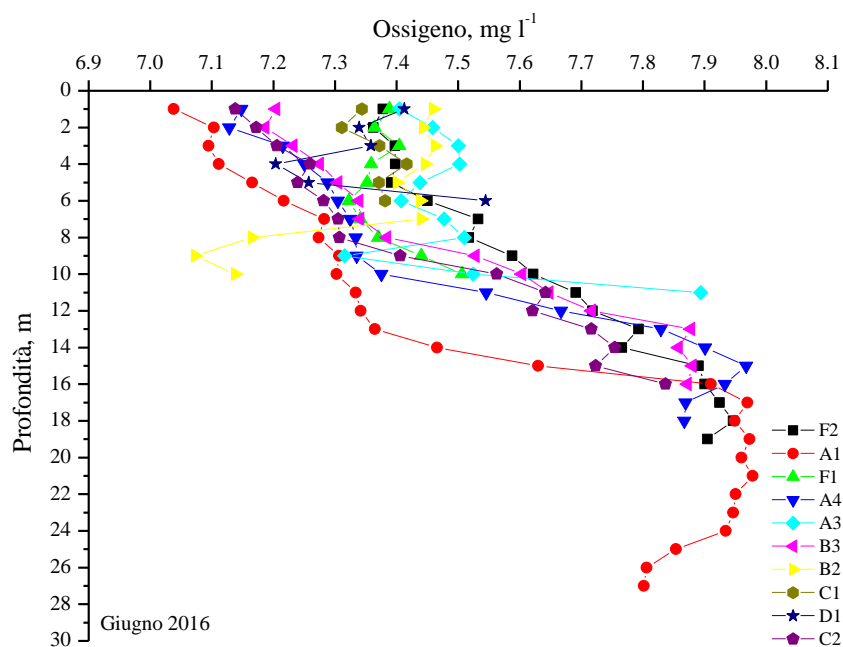


Figura 3.17: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay IV (Giugno 2016)

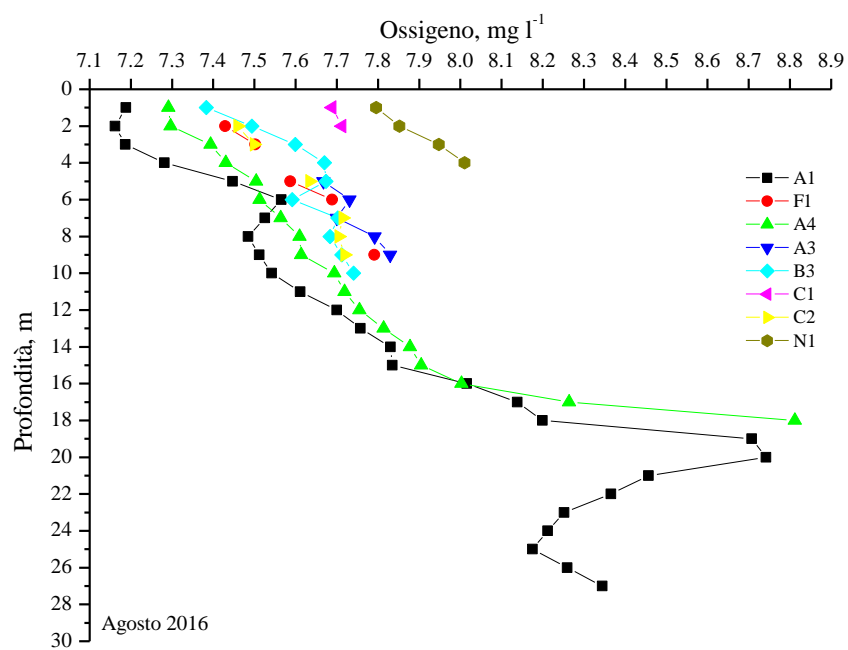


Figura 3.18: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay V (Agosto 2016)

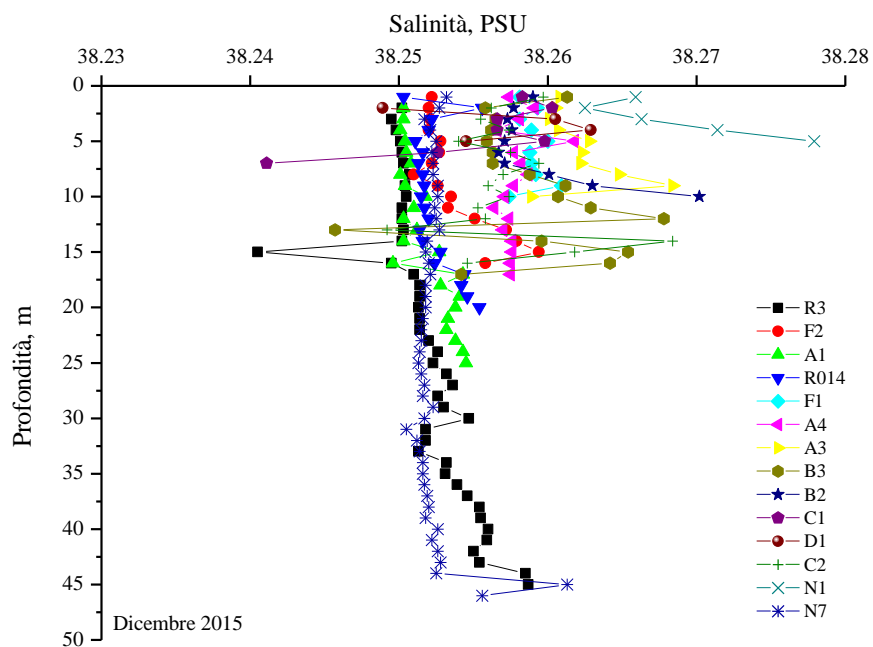


Figura 3.19: Profili di salinità registrati nelle stazioni della campagna Solvay I (Dicembre 2015)

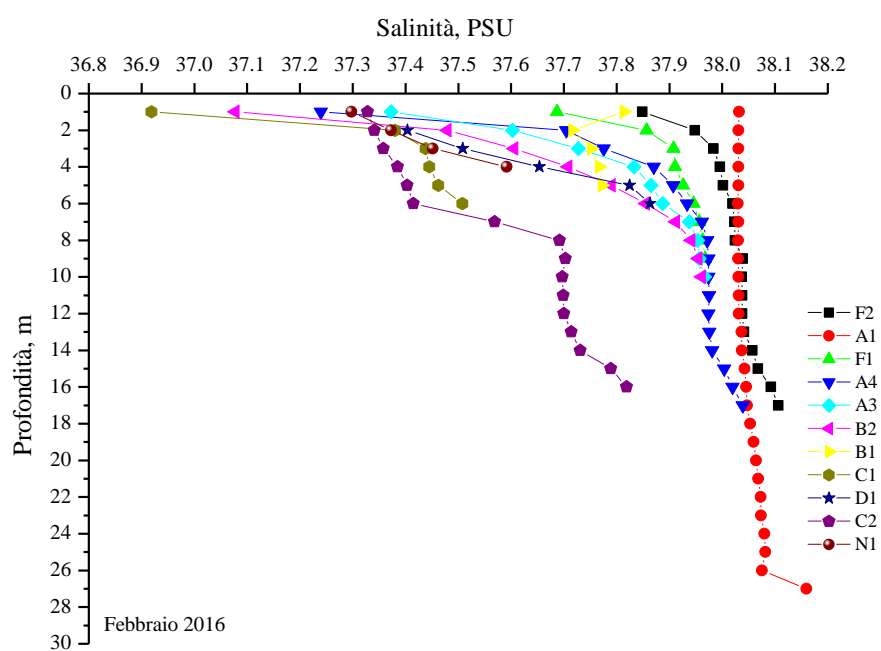


Figura 3.20: Profili di salinit  registrati nelle stazioni della campagna Solvay II (Febbraio 2016)

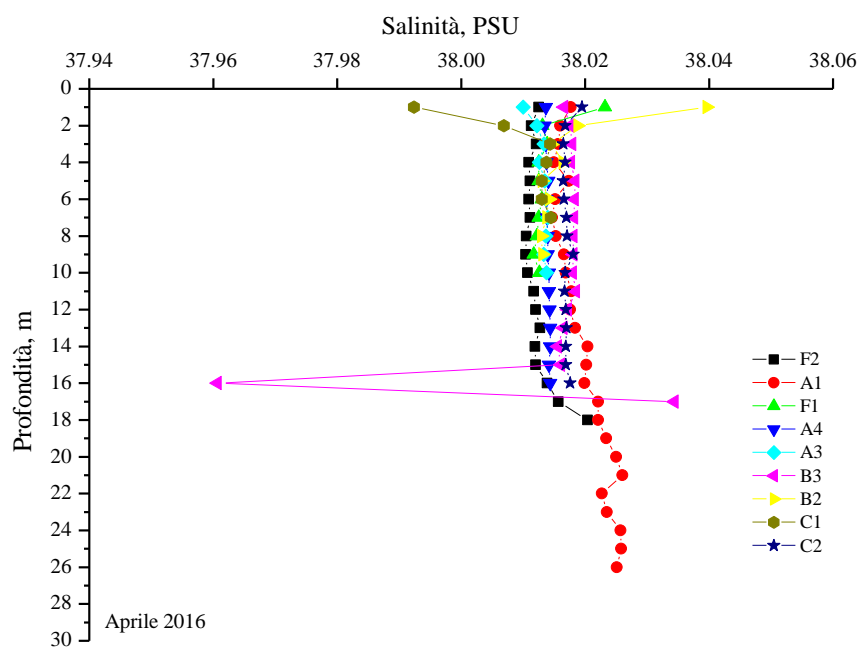


Figura 3.21: Profili di salinit  registrati nelle stazioni della campagna Solvay III (Aprile 2016)

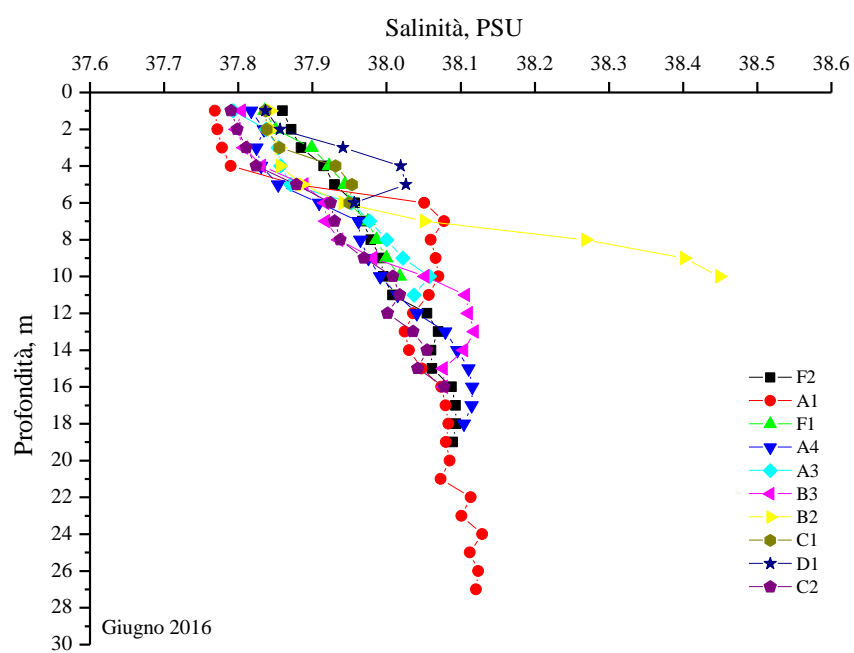


Figura 3.22: Profili di salinità registrati nelle stazioni della campagna Solvay IV (Giugno 2016)

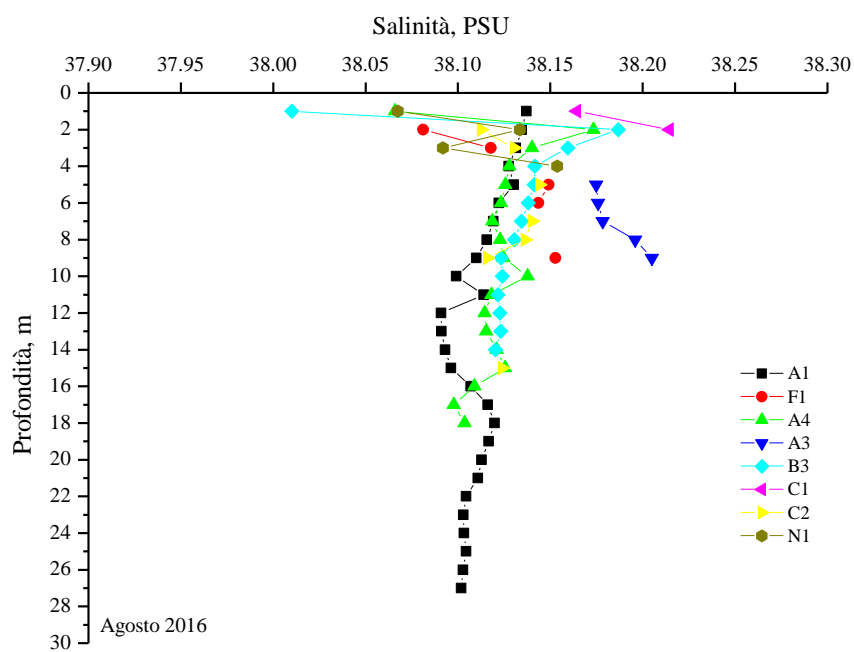


Figura 3.23: Profili di salinità registrati nelle stazioni della campagna Solvay V (Agosto 2016)

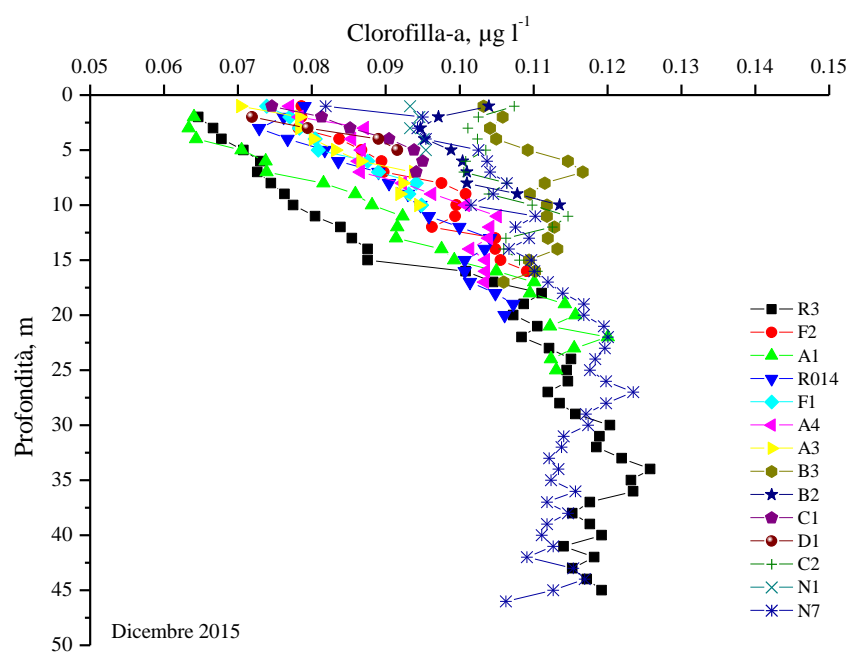


Figura 3.24: Profili di Clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay I (Dicembre 2015)

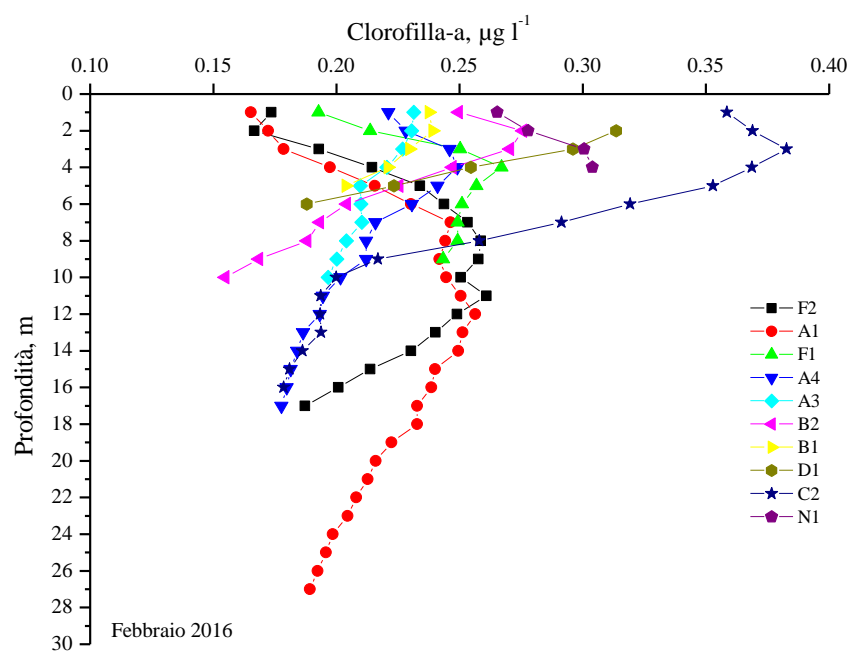


Figura 3.25: Profili di Clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay II (Febbraio 2016)

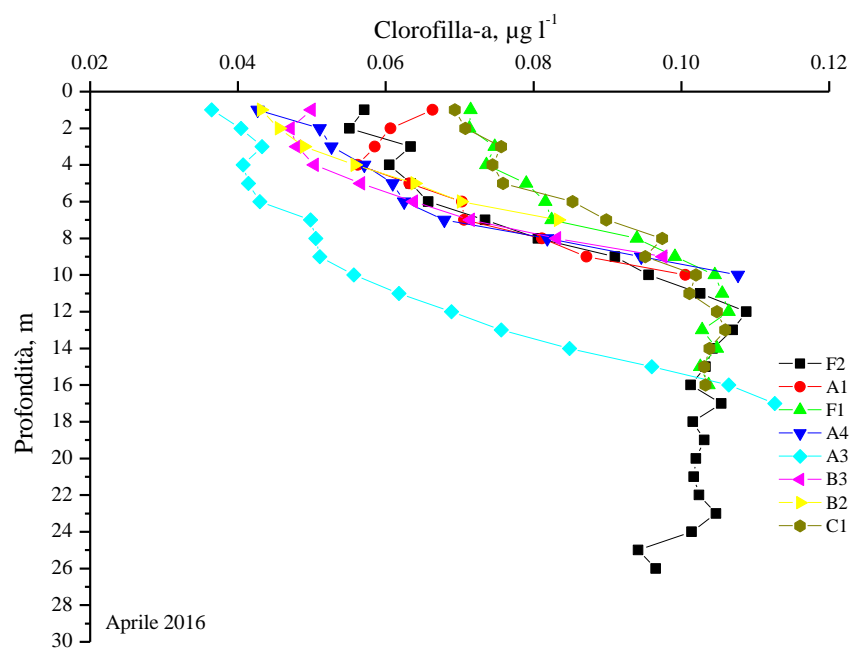


Figura 3.26: Profili di Clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay III (Aprile 2016)

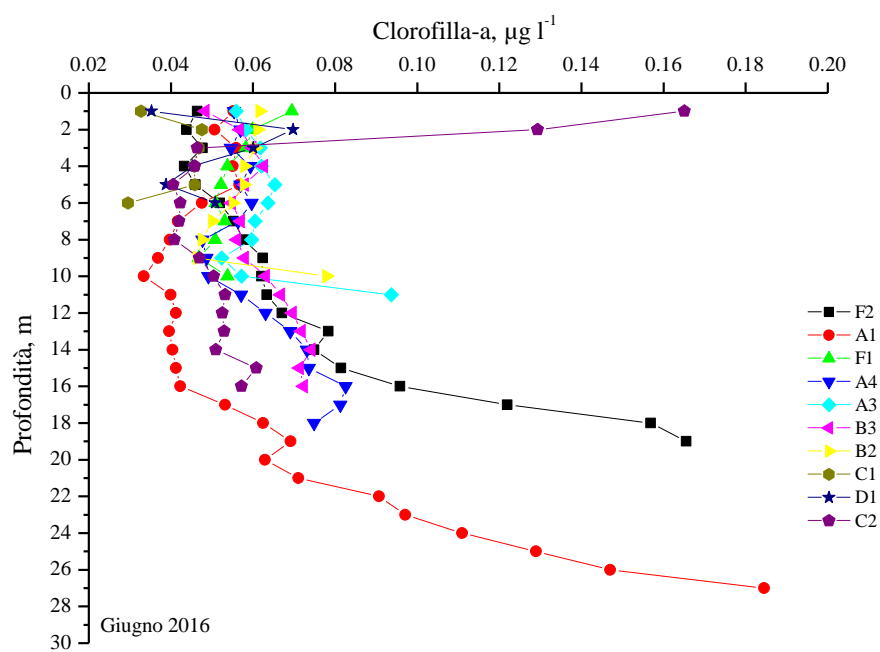


Figura 3.27: Profili di Clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay IV (Giugno 2016)

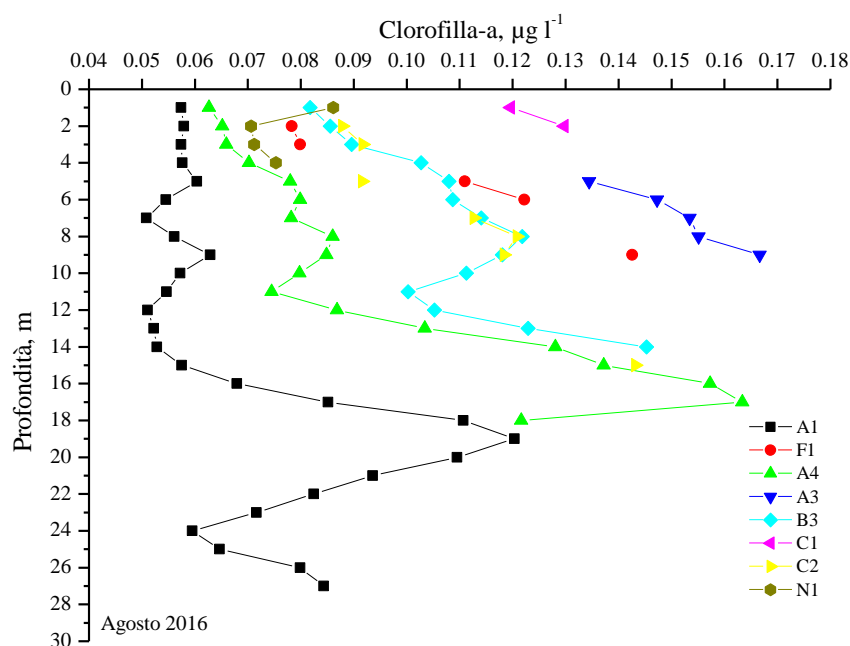
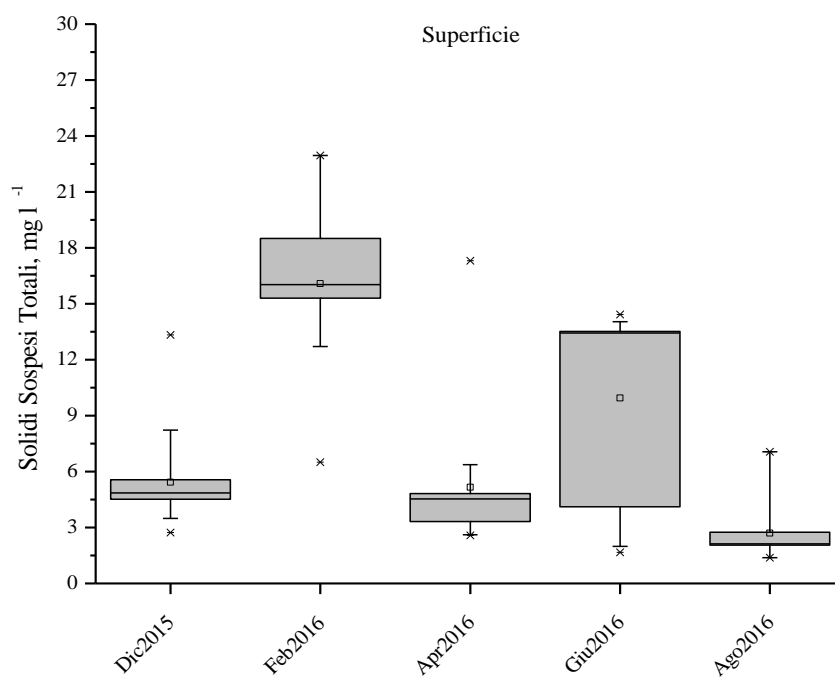


Figura 3.28: Profili di Clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay V (Agosto 2016)

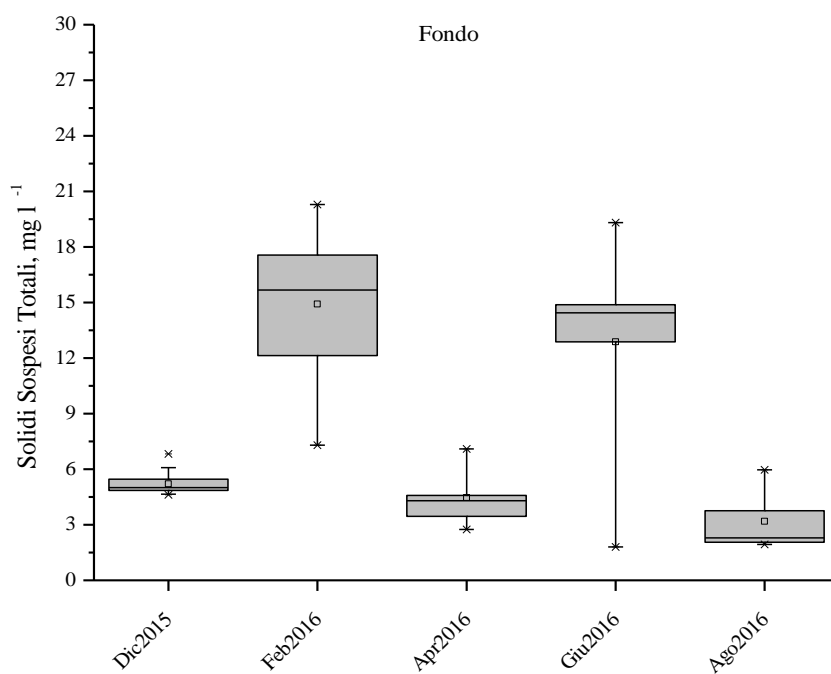
### 3.3.2. Solidi sospesi totali

Come mostrato nelle figure 3.29 e 3.30, durante le prime tre campagne di prelievi, l'andamento del particolato in sospensione (SST) è risultato in media leggermente più elevato in corrispondenza delle quote superficiali, mentre un'inversione di tale pattern è stata identificata nei prelievi effettuati in Giugno e Agosto 2016, dove in media la concentrazione di SST era approssimativamente superiore del 20% nelle quote di fondo. Inoltre, le concentrazioni registrate sia in corrispondenza delle quote superficiali che in quelle più profonde, erano in media più elevate durante le campagne effettuate nei mesi di Febbraio e Giugno 2016, con valori complessivamente compresi tra 1.67-22.96 mg/l.

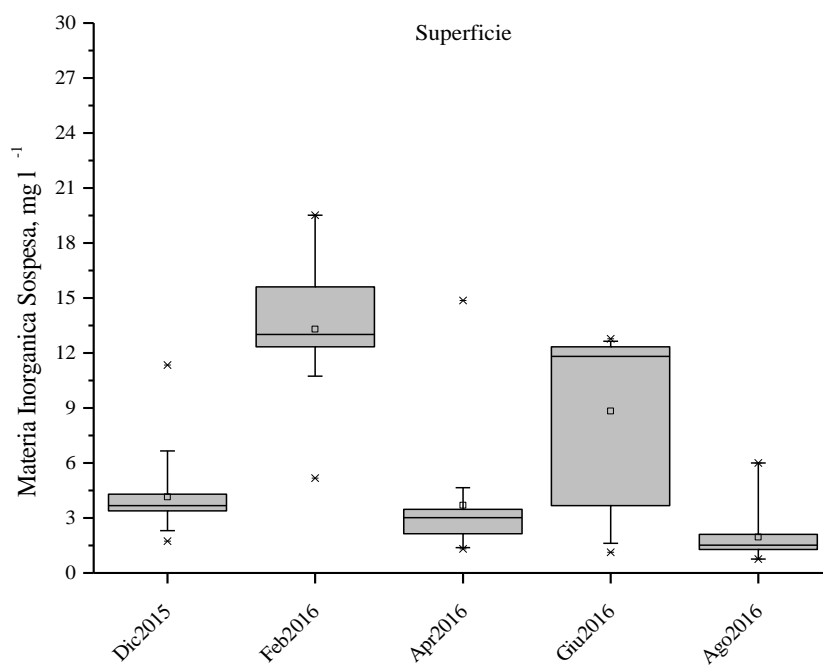
Tale andamento sembra prevalentemente legato alle variazioni nel contenuto della frazione inorganica del materiale sospeso; infatti come si evince dalle figure sottostanti, le concentrazioni di ISM risultavano più elevate in corrispondenza della seconda e della quarta campagna di prelievi con concentrazioni da 3 a 7 volte superiori a quelle misurate in Dicembre 2015, Aprile e Agosto 2016, dove i valori medi erano approssimativamente pari a 4 mg/l sia in superficie (Fig. 3.31) che alle quote di fondo (Fig. 3.32)



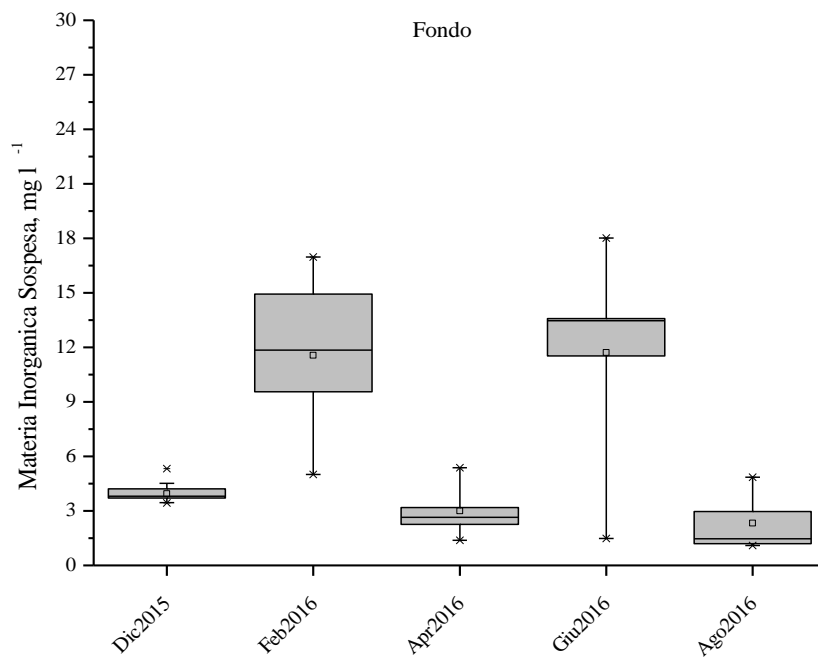
**Figura 3.29: Distribuzione dei Solidi Sospesi Totali (SST) misurati nelle stazioni superficiali campionate durante le cinque campagne Solvay (□=media; □=mediana)**



**Figura 3.30: Distribuzione dei Solidi Sospesi Totali (SST) misurati alle quote profonde delle stazioni campionate durante le cinque campagne Solvay (□=media; □=mediana)**



**Figura 3.31: Distribuzione della Materia Inorganica Sospesa (ISM) misurata superficiali campionate durante le cinque campagne Solvay (□=media; □=mediana)**



**Figura 3.32: Distribuzione della Materia Inorganica Sospesa (ISM) misurata alle quote profonde delle stazioni campionate durante le cinque campagne Solvay (□=media; □=mediana)**

Durante la prima campagna il contenuto di solidi sospesi totali (SST) è risultato compreso tra un minimo di  $2.73 \pm 0.66 \text{ mg l}^{-1}$  registrato nello strato superficiale della stazione A1 e  $5.88 \pm 0.003 \text{ mg l}^{-1}$  rinvenuti nella stazione F1 (Fig. 3.33). Le uniche eccezioni sono rappresentate dalle acque superficiali delle stazioni B3 (prospiciente lo scarico Solvay) e N6 (posta a Nord dell'area indagata), dove la concentrazione di SST risulta maggiore, mostrando valori rispettivamente pari a  $13.33 \pm 1.91 \text{ mg l}^{-1}$  e  $8.22 \pm 3.80 \text{ mg l}^{-1}$ . Tali differenze tuttavia sembrano essere dovute prevalentemente a materiale di origine inorganica (Fig. 3.34); infatti come mostrato nelle Figura 3.35, tale pattern sembra annullarsi quando soltanto la componente organica veniva considerata.

Per quanto concerne il secondo periodo di attività, come menzionato precedentemente l'analisi di SST ha interessato un numero inferiore di stazioni (i.e. 12 invece di 16); tuttavia come evidenziato in Figura 3.36, escludendo la colonna d'acqua investigata in corrispondenza della stazione A1 - in cui la concentrazione di SST risulta significativamente più bassa ed in linea con i valori ottenuti durante la prima campagna ( $6.41 \pm 1.55 \text{ mg l}^{-1}$ ), nelle restanti 10 stazioni il contenuto di SST così come quello della frazione sia inorganica che organica è due o tre volte superiore alle concentrazioni registrate nei campionamenti di Dicembre 2015.

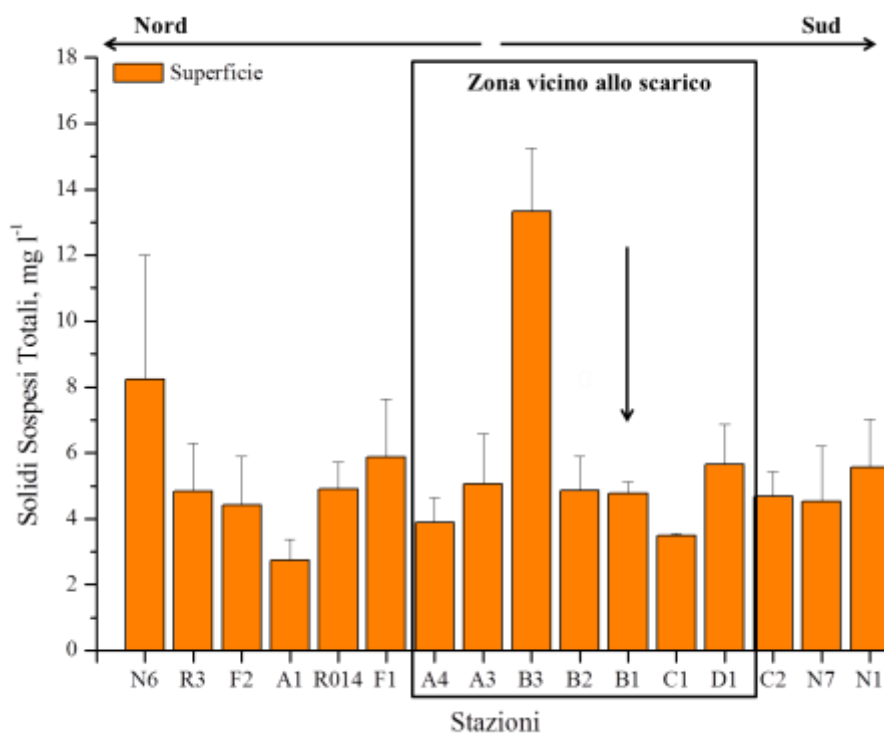
Più specificatamente i solidi sospesi variano da un minimo di  $12.71 \pm 0.89 \text{ mg l}^{-1}$  (C1) e  $22.96 \pm 3.53 \text{ mg l}^{-1}$  (A3). Nelle medesime stazioni, il pattern della frazione inorganica e della frazione organica (Figg. 3.37, 3.38) negli strati superficiali è risultato analogo al contenuto di SST.

Dello stesso ordine di grandezza, sono risultate le concentrazioni di SST misurate in prossimità della quota superficiale della stazione B1 (antistante il fosso bianco;  $\text{SST} = 17.31 \pm 0.66 \text{ mg l}^{-1}$ ; Fig. 3.39) durante la campagna di Aprile e nella quasi totalità delle stazioni campionate durante il mese di Giugno (Fig. 3.42). Infatti, escludendo i siti F1, F2, N1 e A3 dove la concentrazione media era pari a  $3.51 \pm 2.38 \text{ mg l}^{-1}$ , nelle restanti aree i valori di SST son in media 5 volte maggiori sebbene il 90% della materia sospesa risulti composto dalla sola frazione inorganica (Figg. 3.40 - 3.41, 3.43 - 3.44).

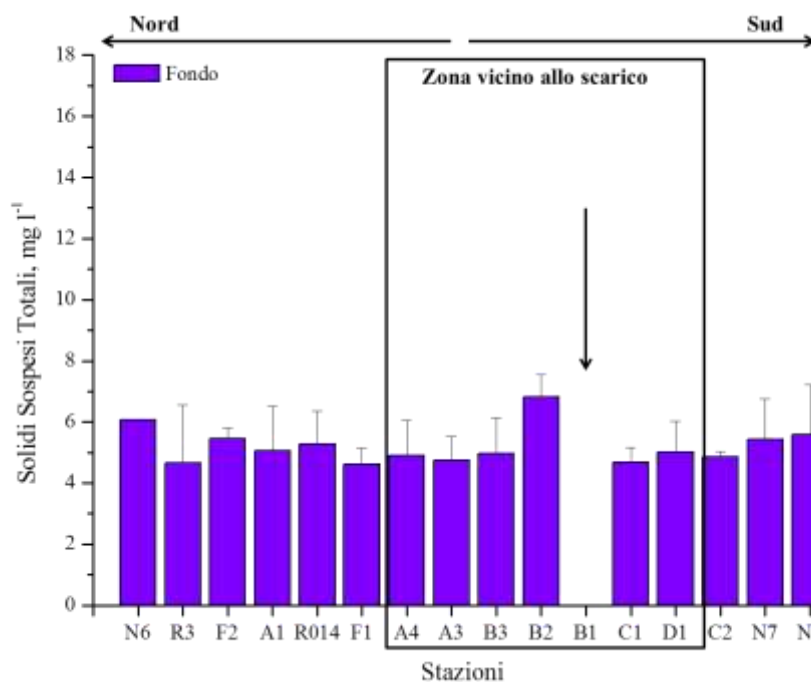
Infine per quanto concerne l'ultima campagna di prelievi effettuata in Agosto, i valori di SST così come quelli della sua frazione inorganica in generale risultano dimezzati (Figg. 3.45-3.47) sebbene, guardando alla sola componente organica ( $\text{OSM} = 0.80 \pm 0.53 \text{ mg l}^{-1}$ ), il contenuto non sembra significativamente deviare da quello stimato in Giugno per le medesime stazioni ( $\text{OSM} = 1.14 \pm 0.33 \text{ mg l}^{-1}$ ).

Da una prima osservazione dei dati misurati, le variazioni dei solidi sospesi nella colonna d'acqua sembrano in linea con quanto già emerso in studi precedenti che riportavano concentrazioni di SST comprese tra 5 e  $24 \text{ mg l}^{-1}$  (ENVIRON, 2012; ARPAT, 2014). Dal punto di vista spaziale, sembra

che i valori più elevati tendano a raggrupparsi nella zona più prossima allo scarico, sebbene i fattori meteoroclimatici (onde, correnti, venti), influenzano fortemente la diffusione del materiale in sospensione, come mostrato dalla dispersione apparentemente casuale delle concentrazioni di SST e ISM nelle stazioni posizionate più lontano, siano esse a Nord o a Sud dello scarico.

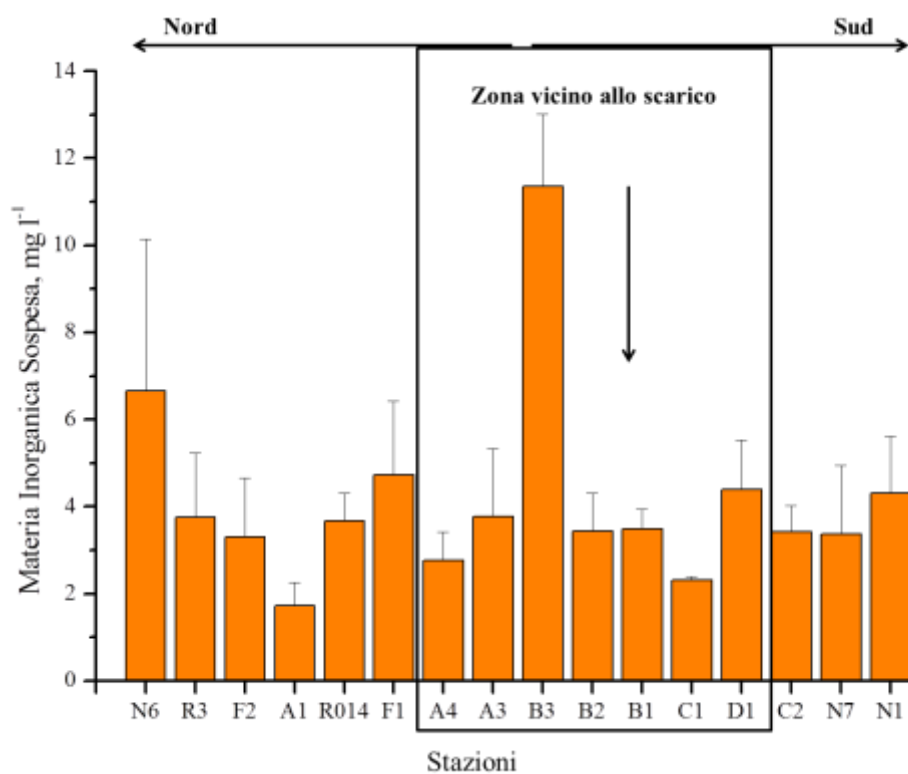


a

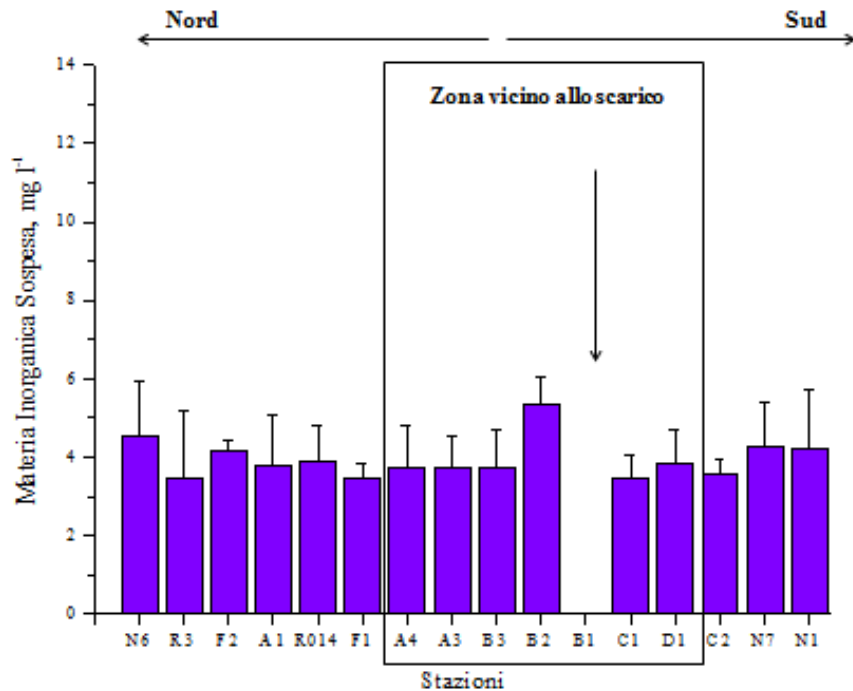


b

Figura 3.33: Solidi Sospesi Totali (SST) misurati nelle stazioni della campagna Solvay I (Dicembre 2015); a) superficie, b) fondo

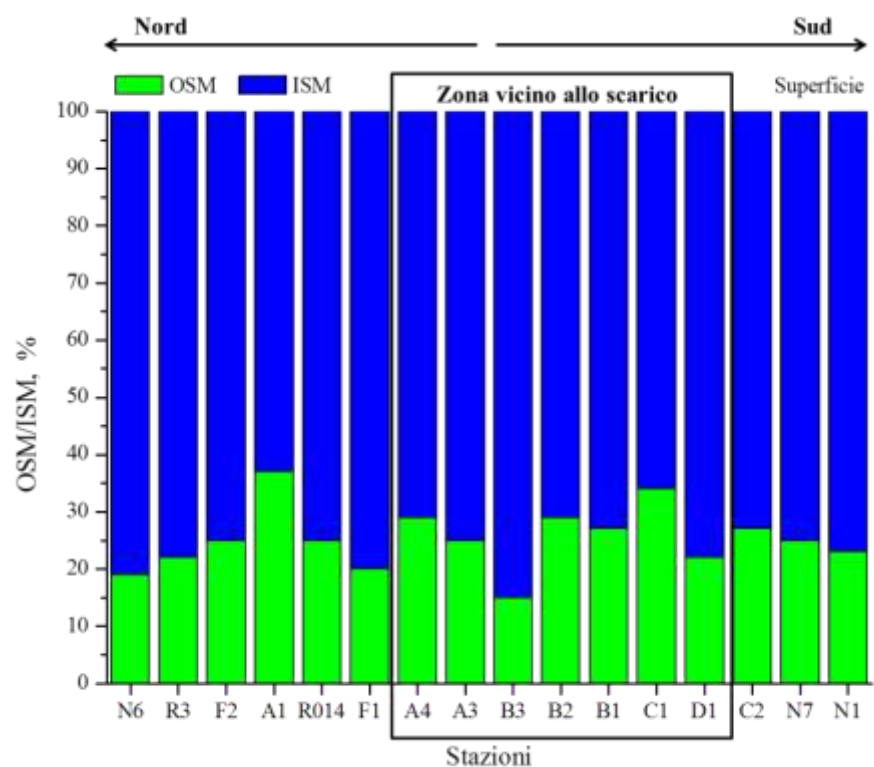


a

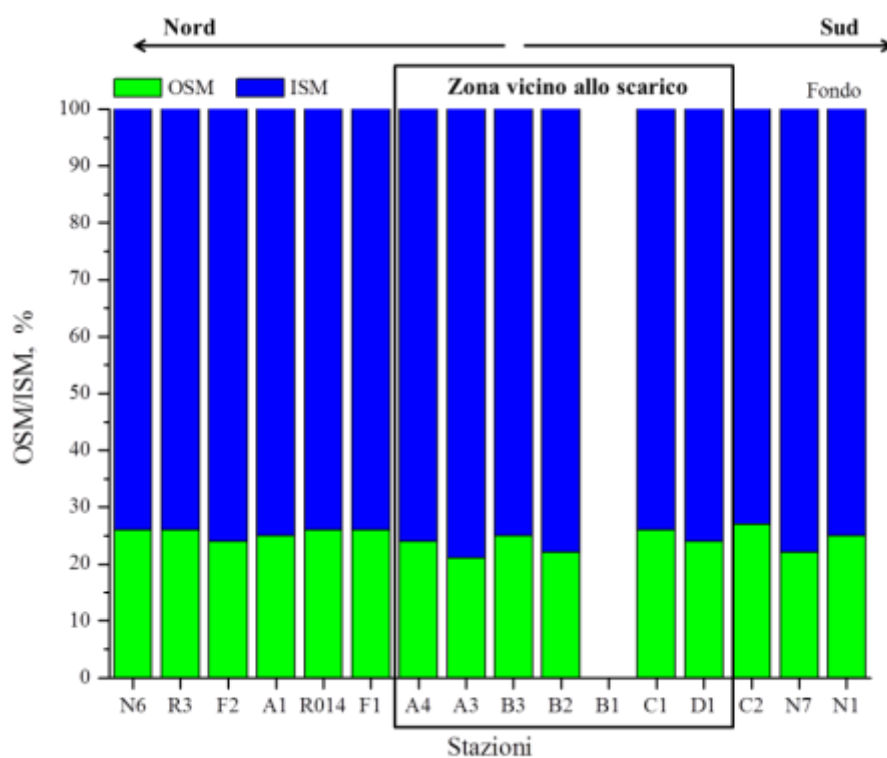


b

Figura 3.34: Materia Inorganica Sospesa (ISM) misurata nelle stazioni della campagna Solvay I (Dicembre 2015); a) superficie, b) fondo

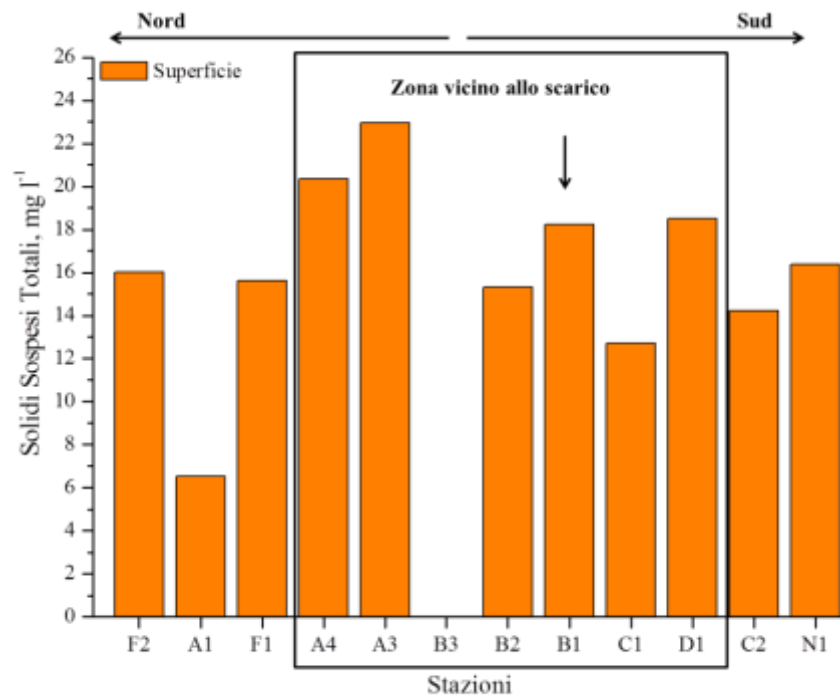


a

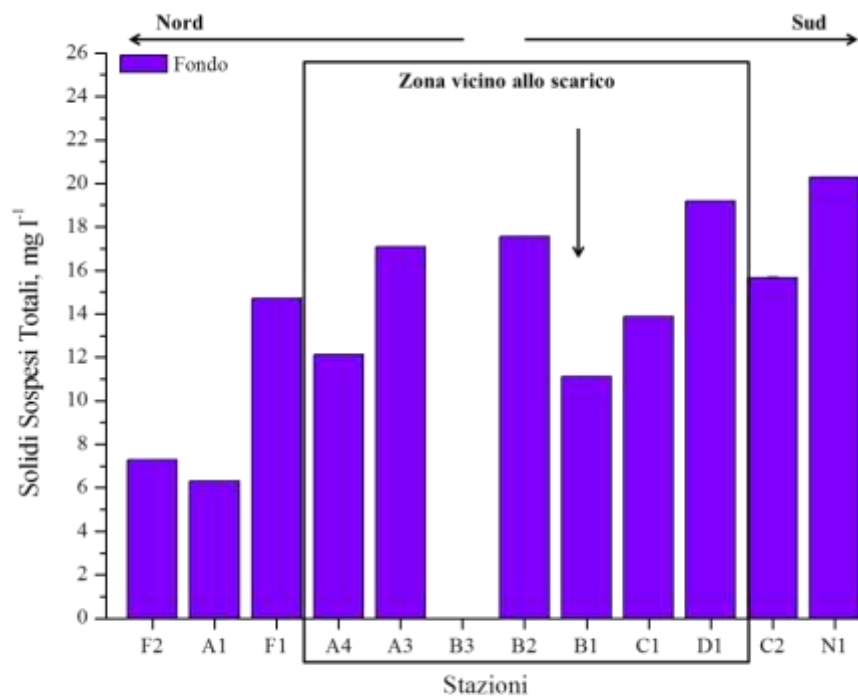


b

Figura 3.35: Contributo percentuale della frazione organica (OSM) ed inorganica (ISM) presente nei Solidi Sospesi in colonna d'acqua nelle stazioni della campagna Solvay I (Dicembre 2015); a) superficie, b) fondo

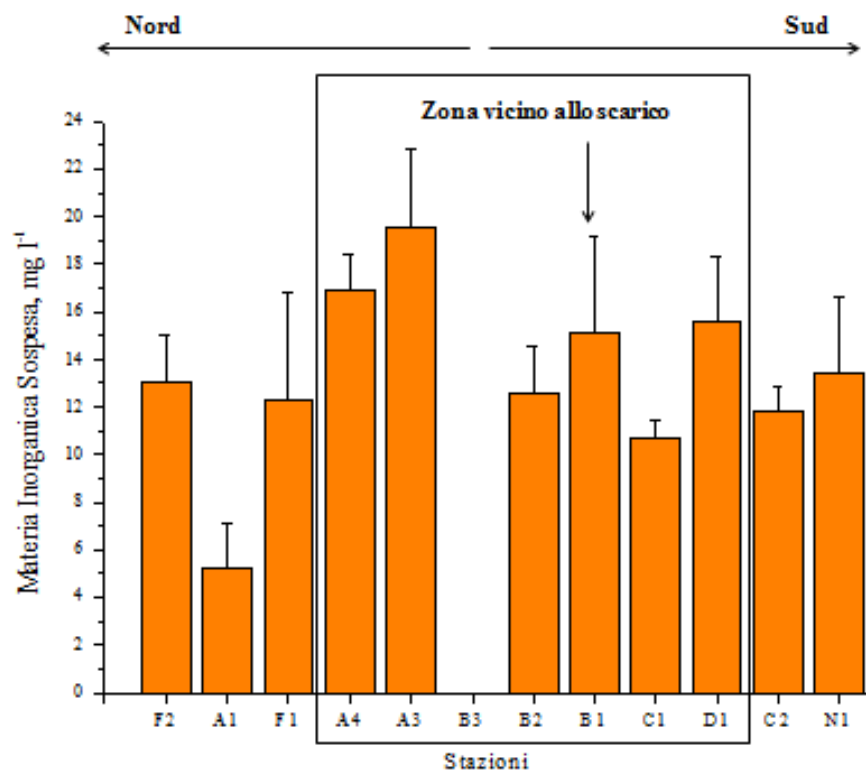


a

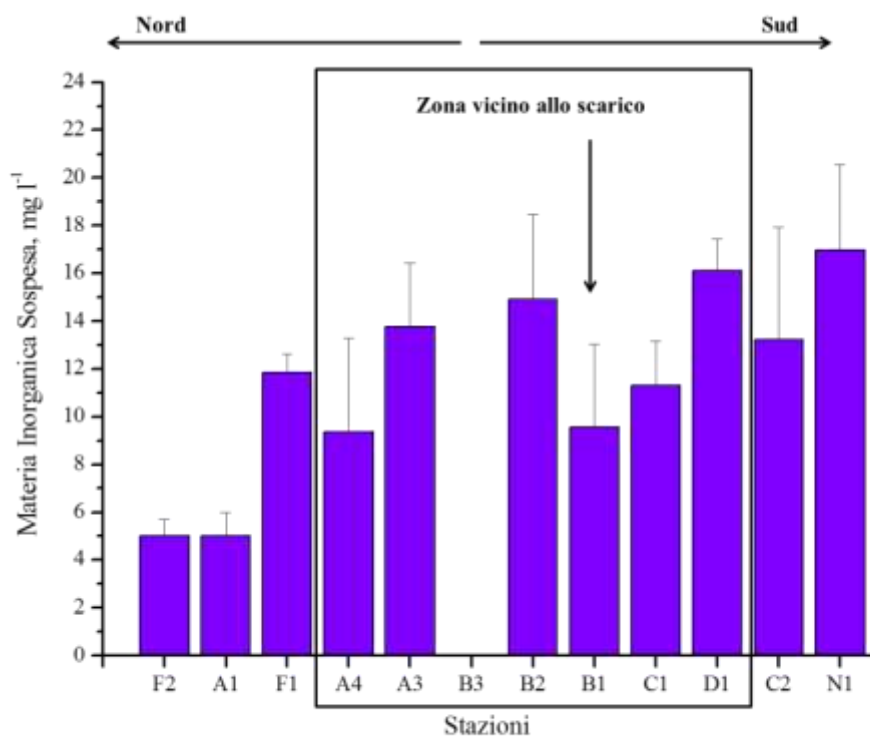


b

Figura 3.36: Solidi Sospesi Totali (SST) misurati nelle stazioni della campagna Solvay II (Febbraio 2016); a) superficie, b) fondo

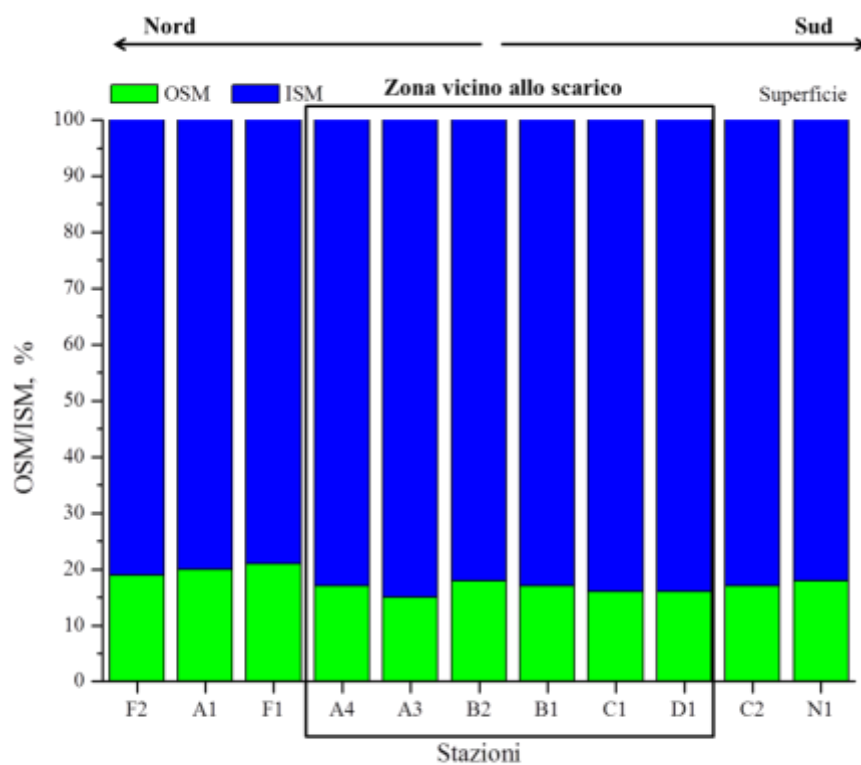


a

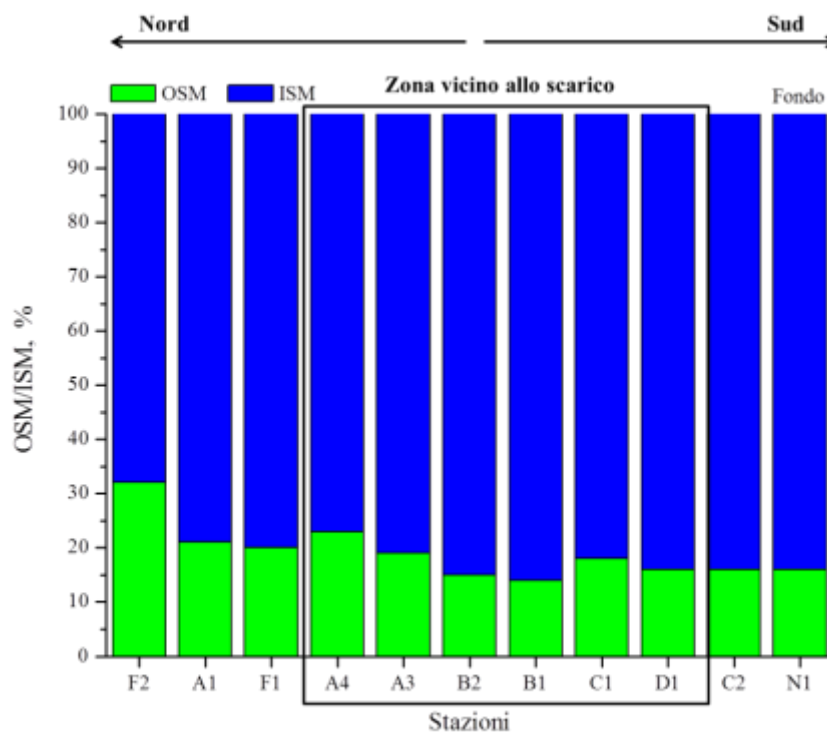


b

Figura 3.37: Materia Inorganica Sospesa (ISM) misurata nelle stazioni della campagna Solvay II (Febbraio 2016); a) superficie, b) fondo

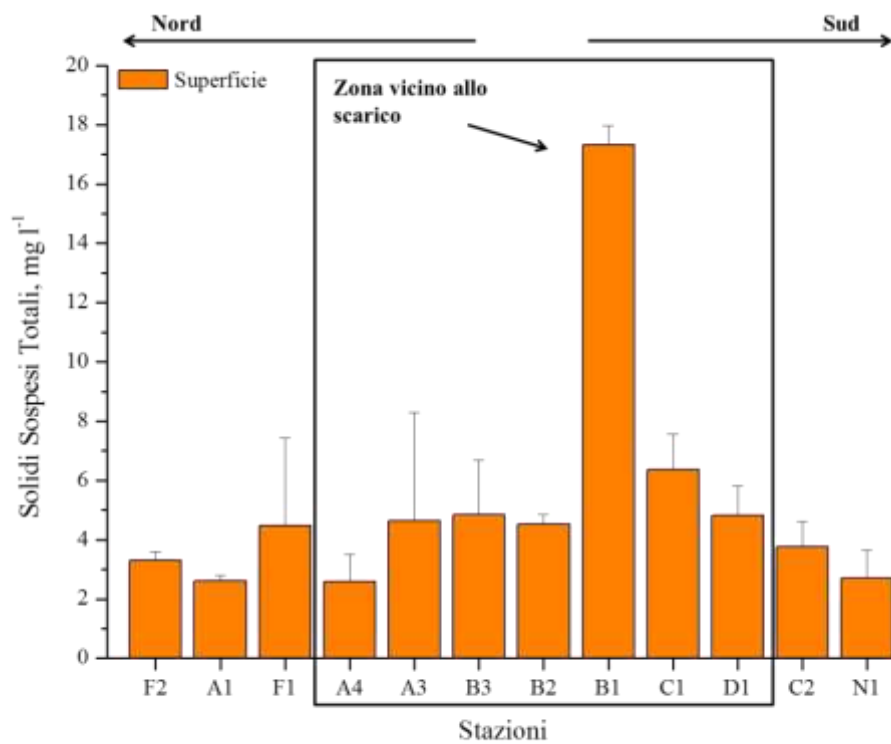


a

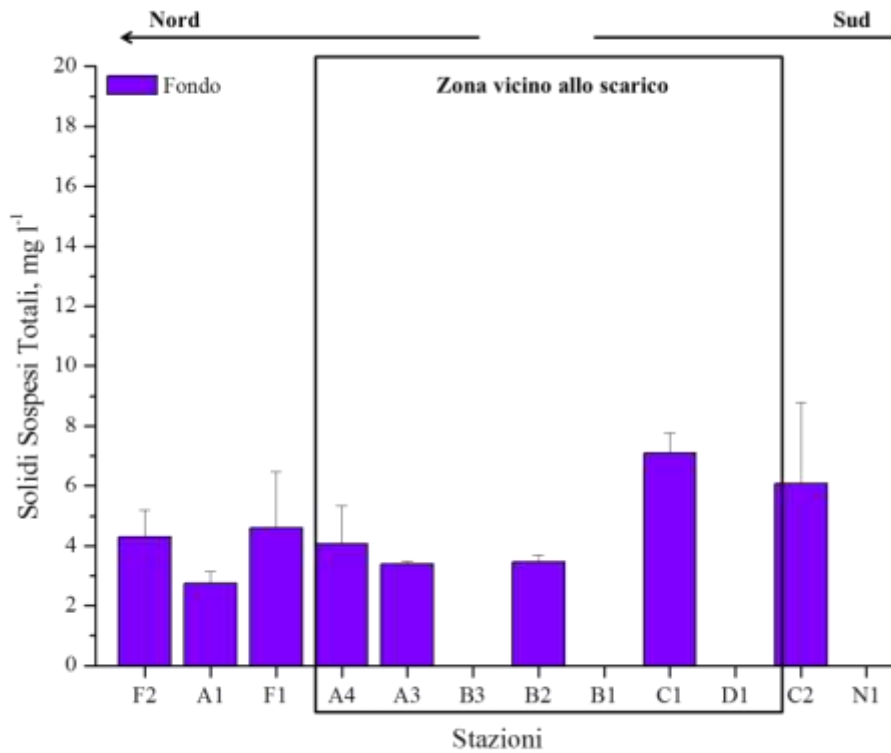


b

Figura 3.38: Contributo percentuale della frazione organica (OSM) ed inorganica (ISM) presente nei Solidi Sospesi in colonna d'acqua nelle stazioni della campagna Solvay II (Febbraio 2016); a) superficie, b) fondo

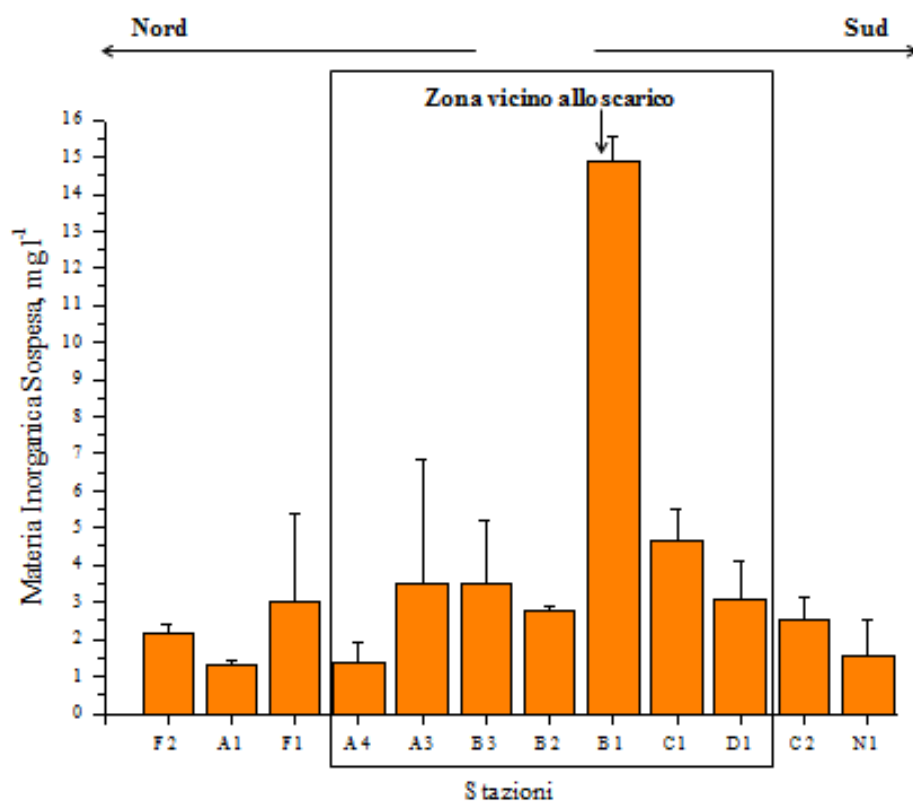


a

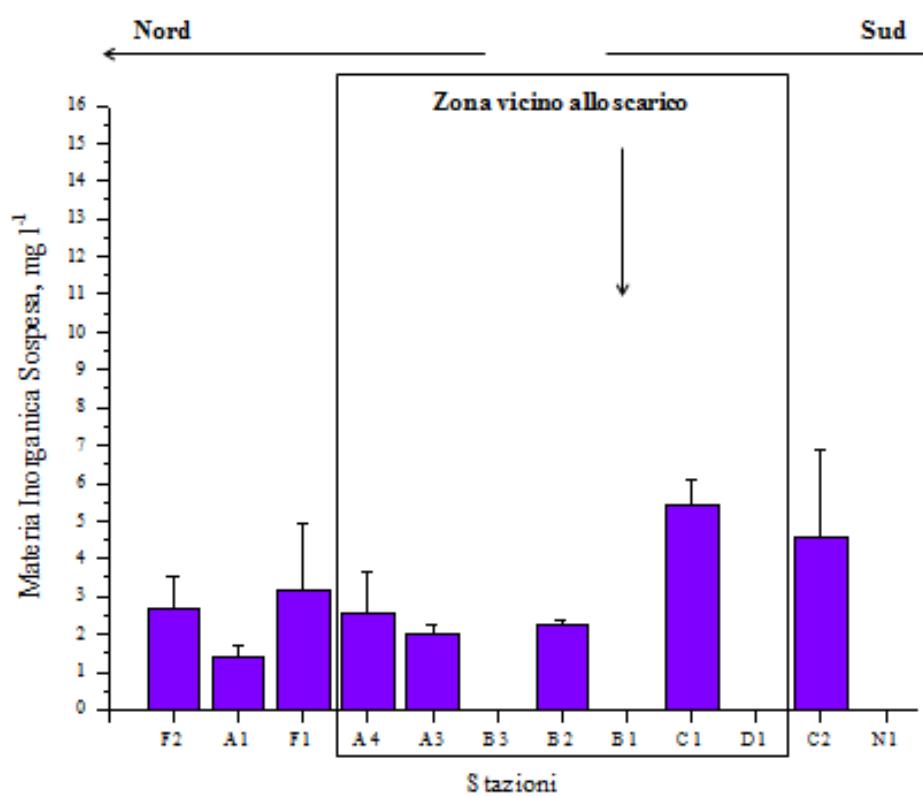


b

Figura 3.39: Solidi Sospesi Totali (SST) misurati nelle stazioni della campagna Solvay III (Aprile 2016); a) superficie, b) fondo

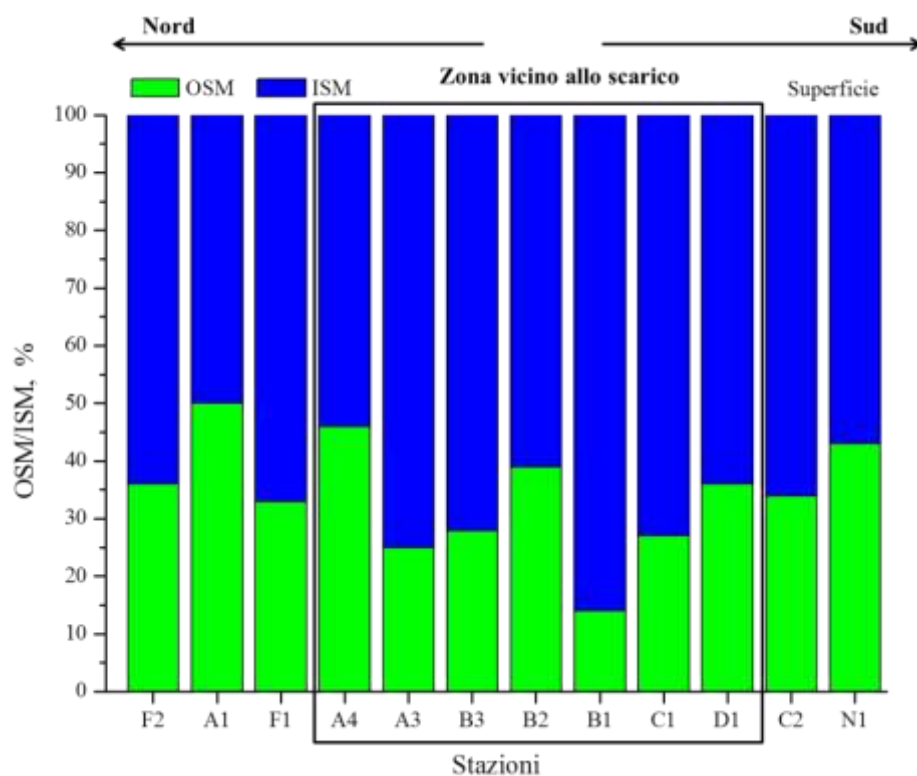


a

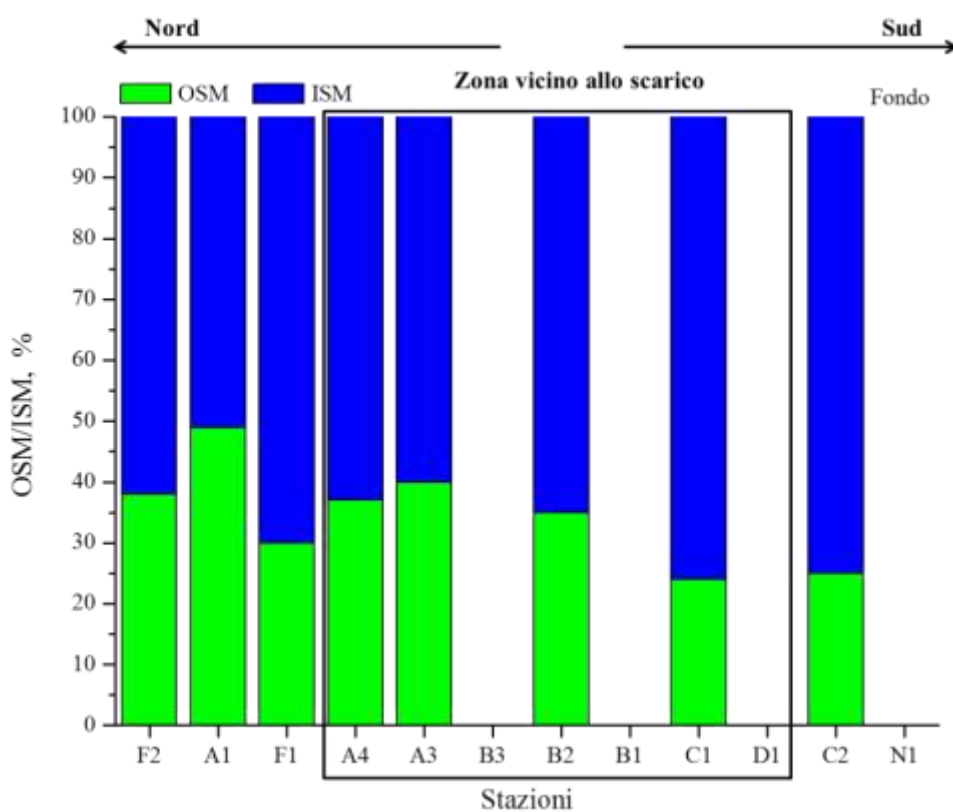


b

Figura 3.40: Materia Inorganica Sospesa (ISM) misurata nelle stazioni della campagna Solvay III (Aprile 2016); a) superficie, b) fondo

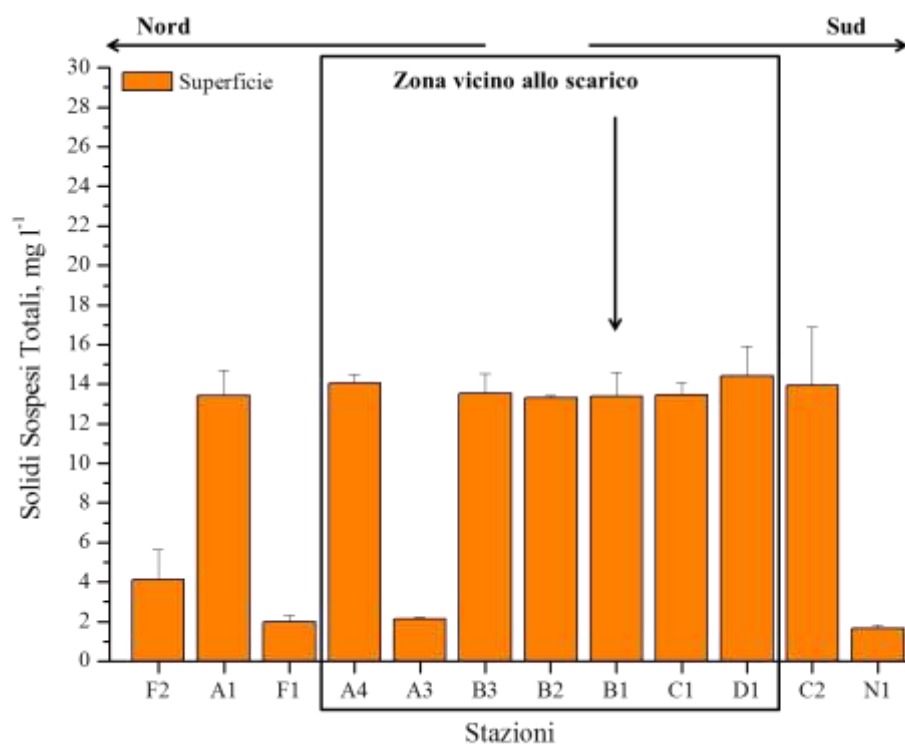


a

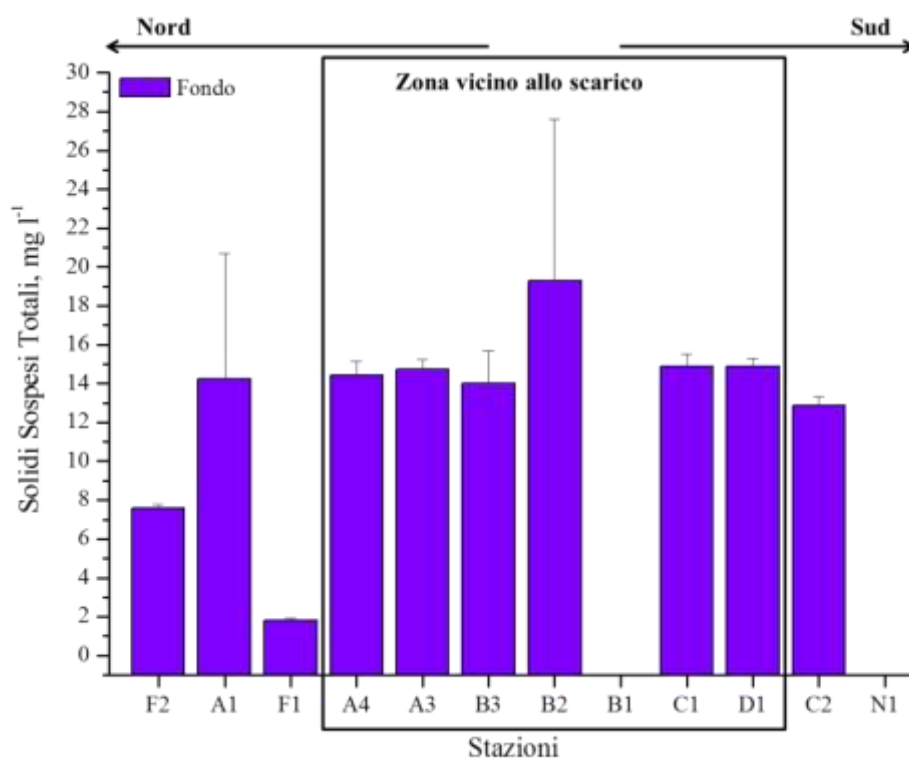


b

Figura 3.41: Contributo percentuale della frazione organica (OSM) ed inorganica (ISM) presente nei Solidi Sospesi in colonna d'acqua nelle stazioni della campagna Solvay III (Aprile 2016); a) superficie, b) fondo

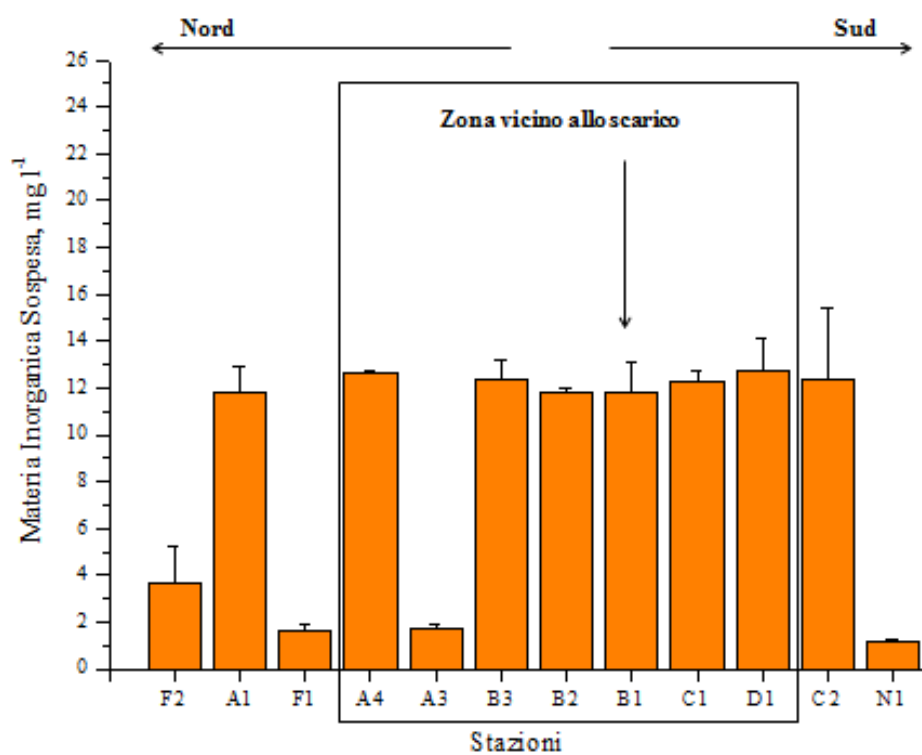


a

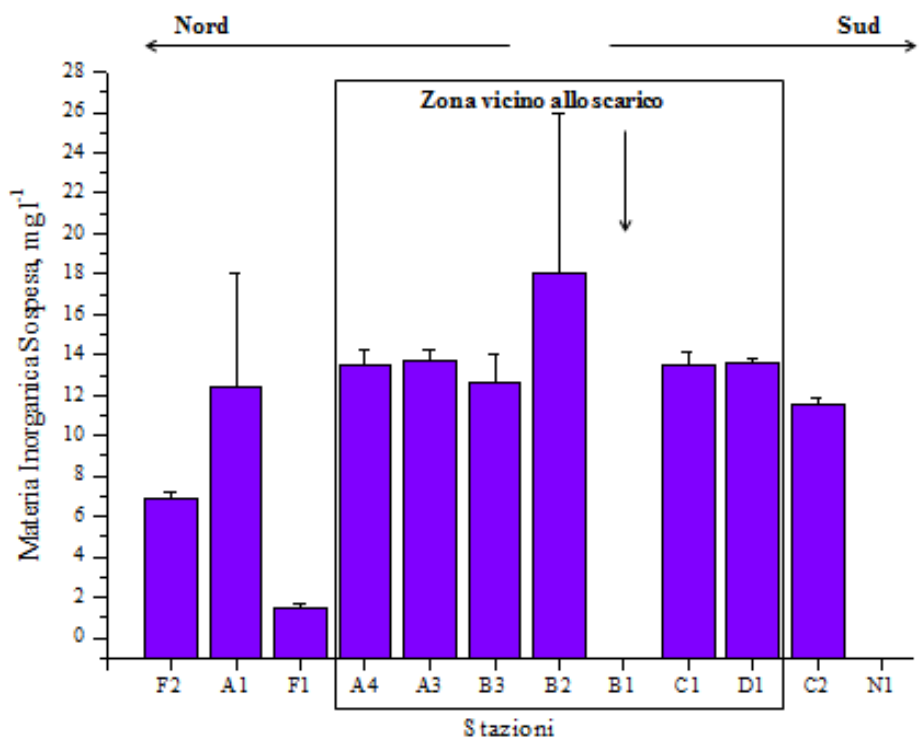


b

Figura 3.42: Solidi Sospesi Totali (SST) misurati nelle stazioni della campagna Solvay IV (Giugno 2016) ; a) superficie, b) fondo

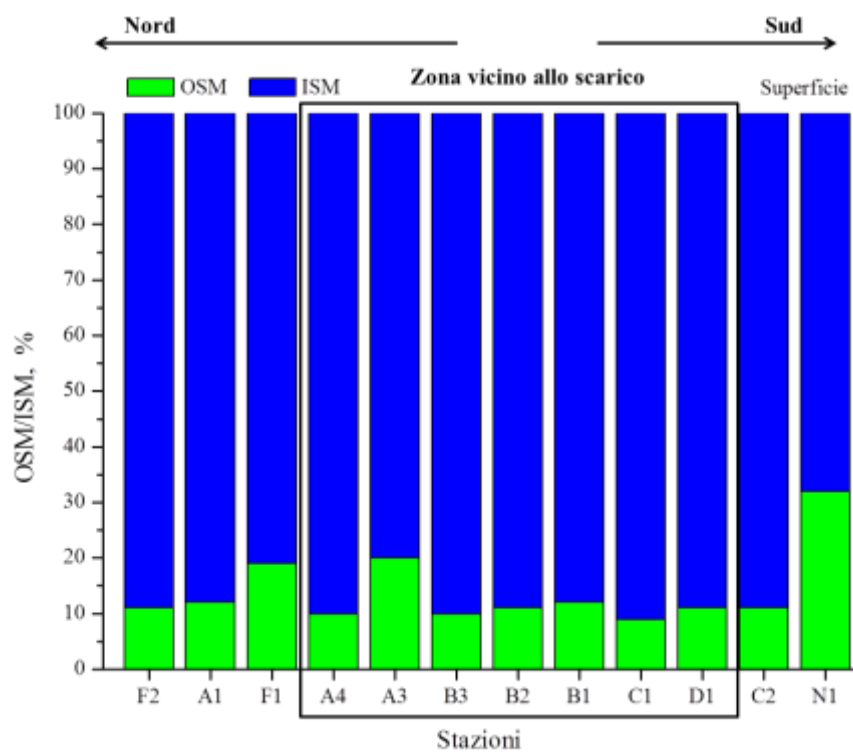


a

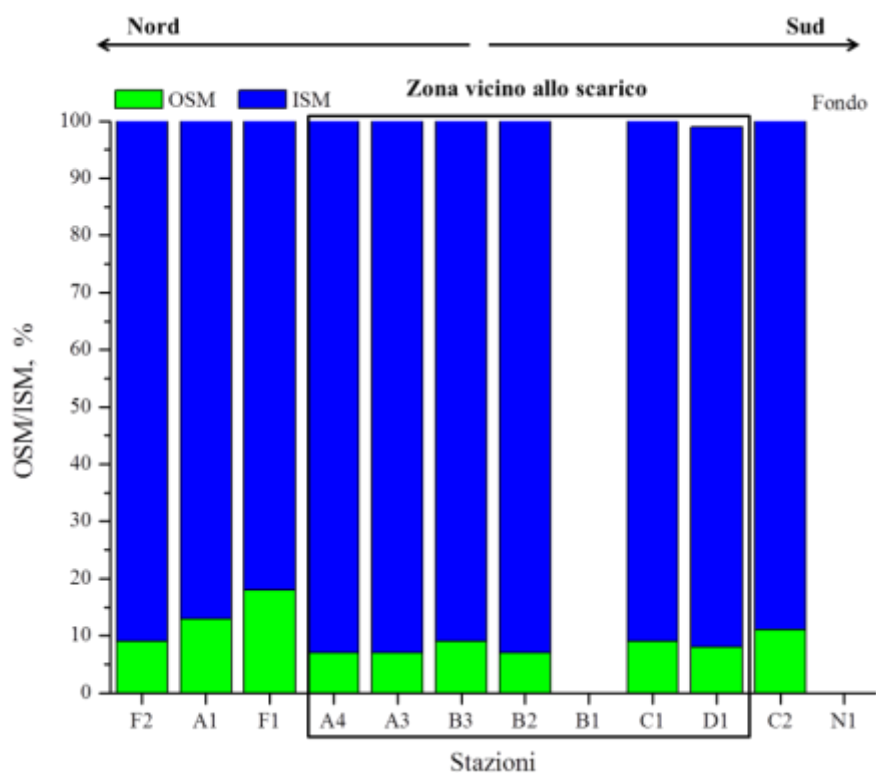


b

Figura 3.43: Materia Inorganica Sospesa (ISM) misurata nelle stazioni della campagna Solvay IV (Giugno 2016); a) superficie, b) fondo

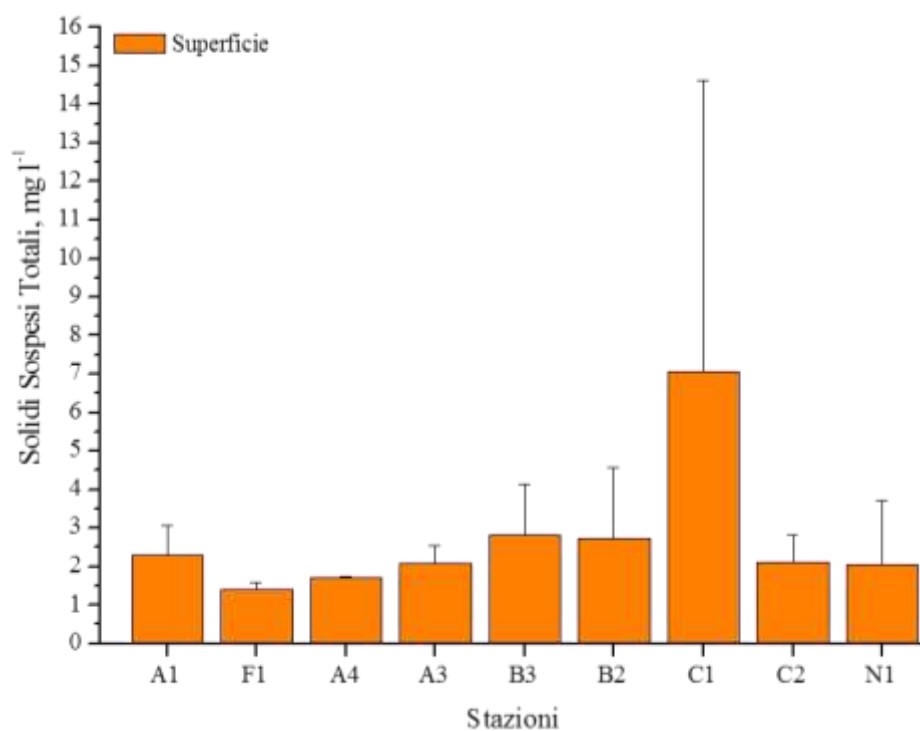


a

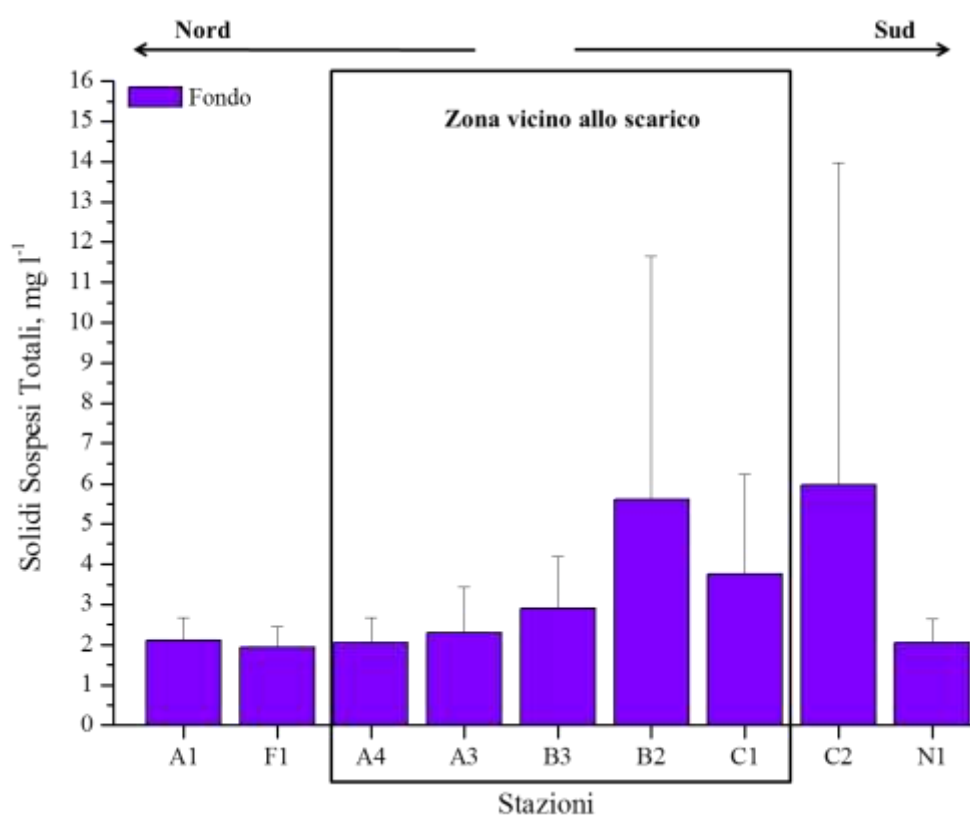


b

Figura 3.44: Contributo percentuale della frazione organica (OSM) ed inorganica (ISM) presente nei Solidi Sospesi in colonna d'acqua nelle stazioni della campagna Solvay IV (Giugno 2016); a) superficie, b) fondo

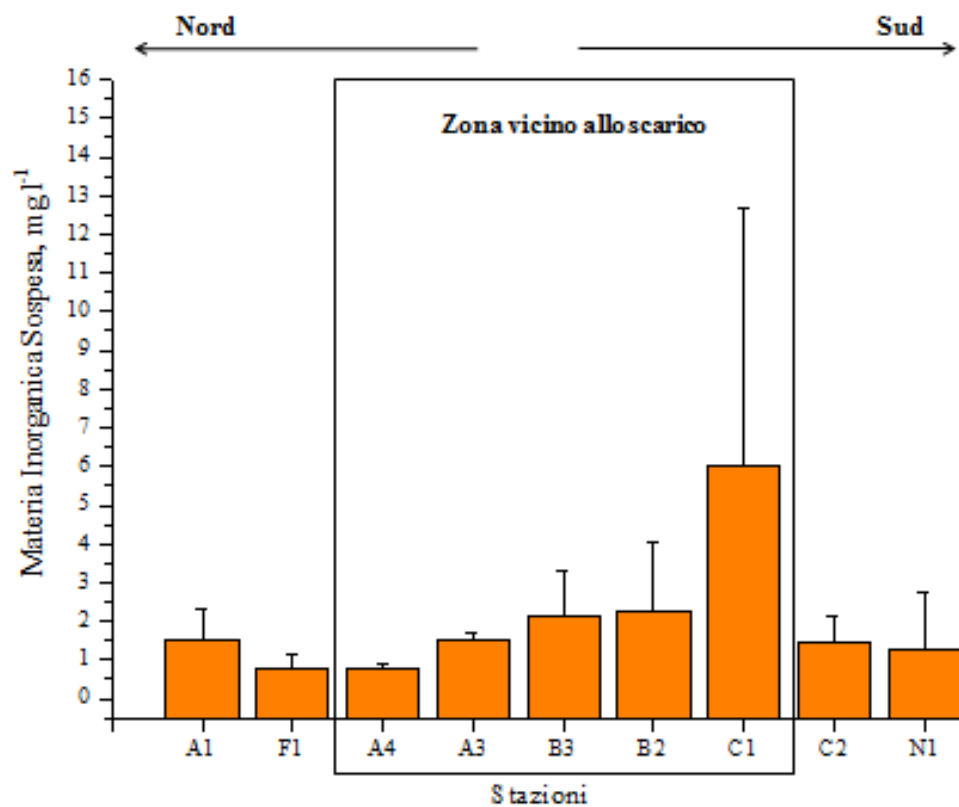


a

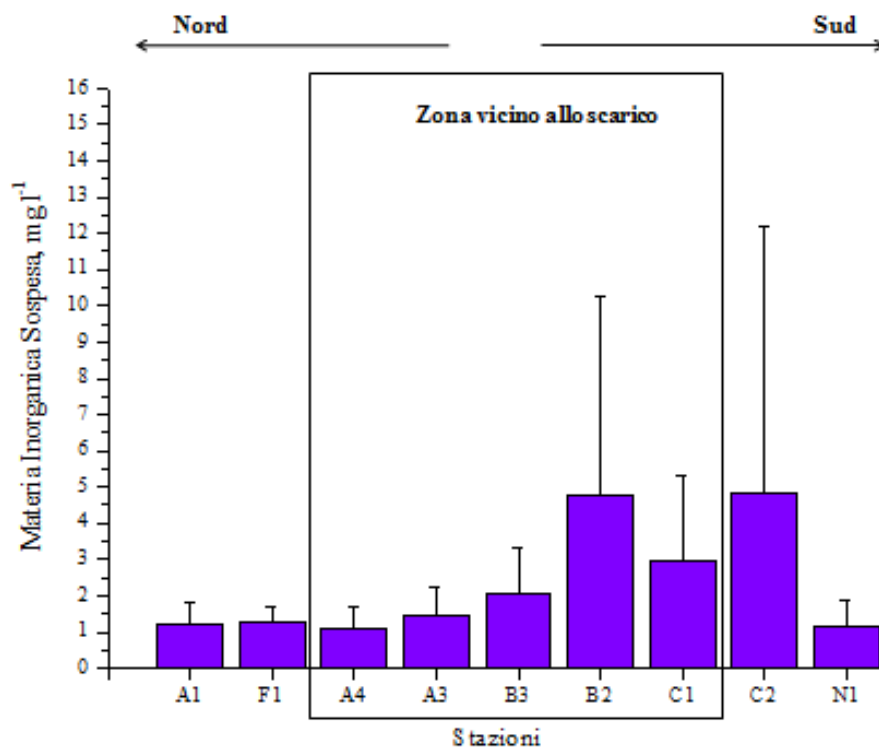


b

Figura 3.45: Solidi Sospesi Totali (SST) misurati nelle stazioni della campagna Solvay V (Agosto2016); a) superficie, b) fondo

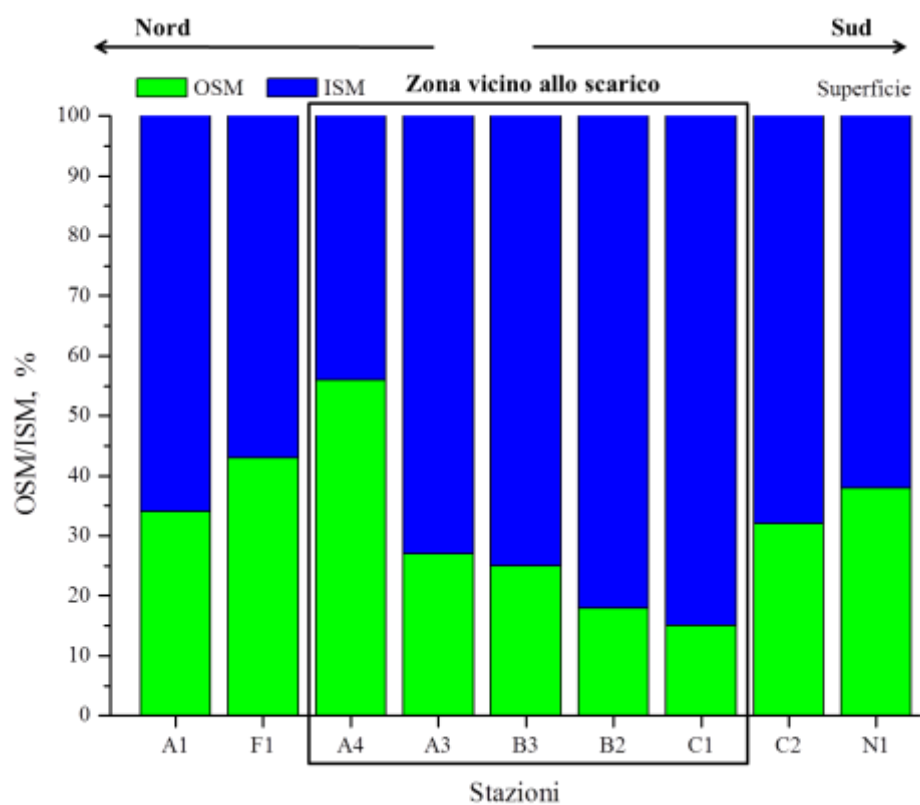


a

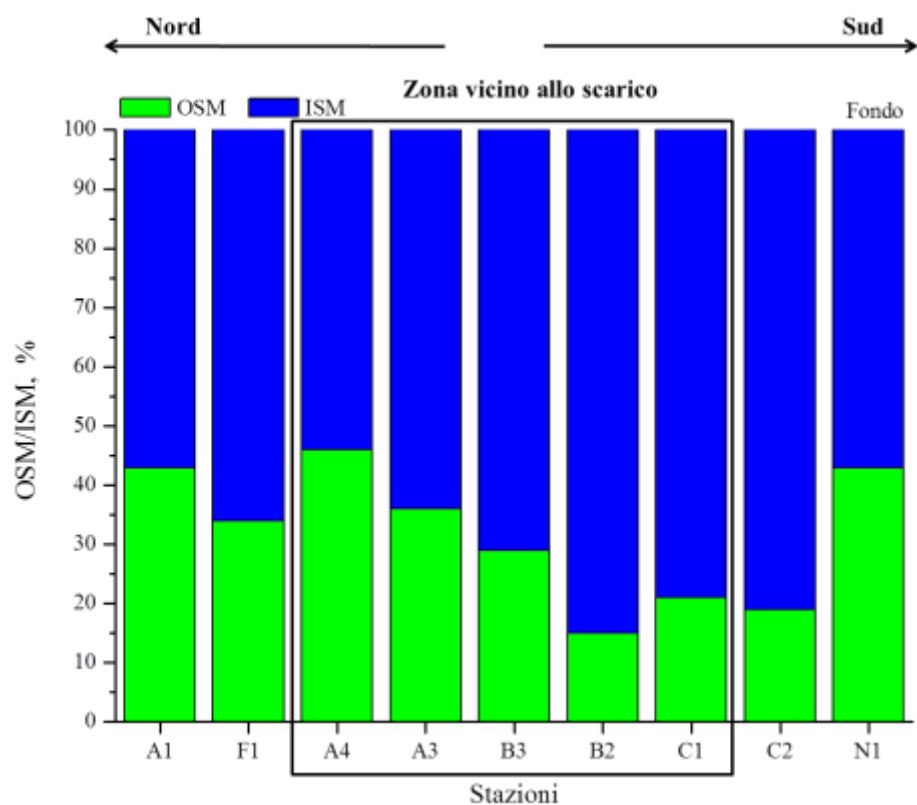


b

Figura 3.46: Materia Inorganica Sospesa (ISM) misurata nelle stazioni della campagna Solvay V (Agosto 2016) ; a) superficie, b) fondo



a



b

Figura 3.47: Contributo percentuale della frazione organica (OSM) ed inorganica (ISM) presente nei Solidi Sospesi in colonna d'acqua nelle stazioni della campagna Solvay V (Agosto 2016; a) superficie, b) fondo

### 3.3.3. Concentrazione di Mercurio totale (Hg) e Metilmercurio (MeHg)

Le concentrazioni di mercurio totale (HgT) e metilmercurio (MeHg) sono riportate in Tabella 3.7. Si sottolinea che l'indagine della colonna d'acqua è stata finalizzata, più che alla valutazione dello stato chimico, all'esplorazione della distribuzione spaziale del contaminante in colonna d'acqua. Per questa ragione le determinazioni analitiche di Hg sono state eseguite sulla frazione totale e non su quella filtrata.

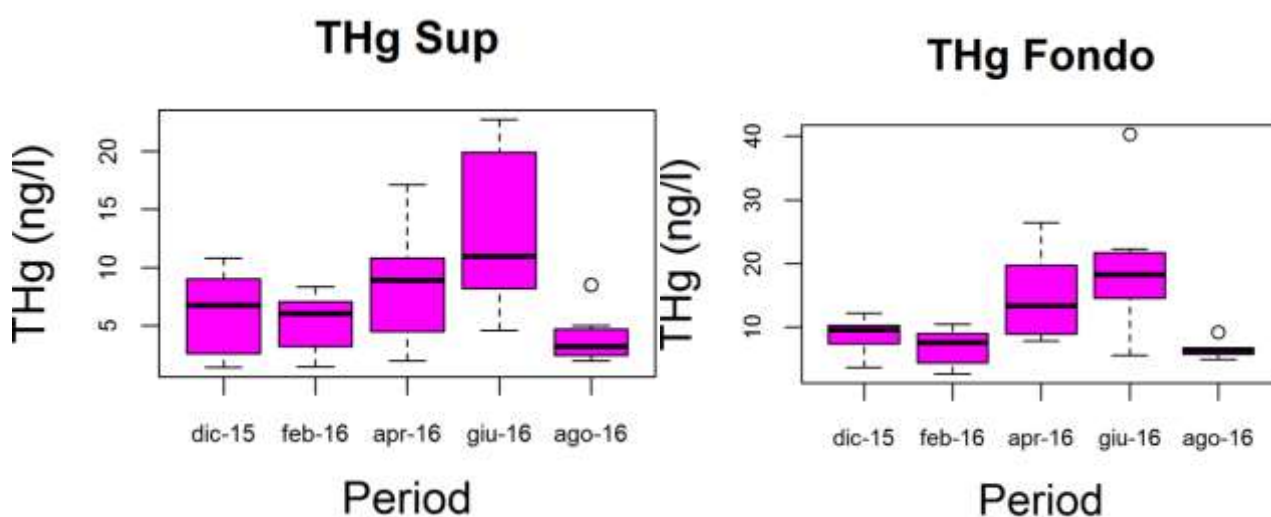
**Tabella 3.7: Concentrazioni di mercurio totale (THg; ng/l) e metilmercurio (MeHg; pg/l) nelle cinque campagne Solvay**

Periodo		dic-15		feb-16		apr-16		giu-16		ago-16	
Stazione	Quota	THg	MeHg	THg	MeHg	THg	MeHg	THg	MeHg	THg	MeHg
A1	Sup	2.13	2.13	1.50	8.87	10.80	7.38	5.71	1.27	8.50	6.18
	Fondo	10.20	3.23	10.40	13.70	16.80	3.83	16.90	4.59	9.15	12.00
A3	Sup	10.80	2.26	7.07	13.60	2.00	< d. l.	20.70	11.70	2.00	4.38
	Fondo	6.73	2.91	7.50	13.20	9.50	9.24	20.80	10.10	5.68	7.00
A4	Sup	4.00	3.18	< d. l.	10.50	< d. l.	6.76	19.10	3.37	2.73	2.41
	Fondo	12.20	0.71	10.30	14.30	7.80	5.42	19.50	5.15	< d. l.	6.80
B1	Sup	1.58	4.80	4.50	-	2.20	12.00	4.61	10.80	-	-
	Fondo	-	-	3.35	10.60	-	-	-	-	-	-
B2	Sup	6.74	11.90	8.35	17.20	< d. l.	< d. l.	9.91	15.30	< d. l.	3.96
	Fondo	12.00	11.70	6.35	13.20	26.40	4.93	40.30	32.60	6.35	6.40
B3	Sup	3.06	8.46	-	-	12.20	11.70	6.91	4.13	3.20	7.26
	Fondo	10.30	4.03	-	-	-	-	14.90	1.92	< d. l.	5.00
C1	Sup	6.74	1.89	2.20	22.20	10.00	11.20	11.90	1.42	5.00	9.55
	Fondo	9.48	3.30	7.55	47.10	8.20	2.70	10.70	11.90	6.70	8.53
C2	Sup	10.00	5.29	6.40	18.60	7.80	6.58	10.00	5.46	< d. l.	9.40
	Fondo	7.87	2.22	9.30	13.20	9.90	11.09	22.20	1.48	4.90	3.89
D1	Sup	6.74	4.25	7.55	19.70	< d. l.	3.00	18.90	7.27	-	-
	Fondo	9.48	4.63	4.20	13.50	-	-	14.50	10.90	-	-
F1	Sup	1.43	3.38	< d. l.	15.80	10.50	5.22	20.80	4.44	4.40	6.86
	Fondo	9.93	2.56	8.60	12.00	19.30	6.61	21.70	< d. l.	6.30	5.27
F2	Sup	9.48	5.84	3.20	12.00	17.10	9.01	22.70	5.84	-	-
	Fondo	3.58	4.84	2.63	13.10	20.00	8.41	5.56	3.19	-	-
N1	Sup	8.50	3.99	6.05	17.10	4.50	2.91	9.51	8.70	2.15	6.86
	Fondo	5.33	3.44	4.53	16.50	-	2.91	-	-	< d. l.	9.21
N6	Sup	6.73	2.93								
	Fondo	8.63	7.88								
N7	Sup	4.72	9.14								
	Fondo	8.11	6.78								
R014	Sup	> d. l.	4.24								
	Fondo	8.23	4.62								
R3	Sup	6.73	8.05								
	Fondo	6.73	4.60								

Le concentrazioni di mercurio misurate sui campioni d'acqua di mare non filtrati oscillano tra valori inferiori al limite di rilevabilità (2 ng/l) e 40.3 ng/l, con valori quasi sempre superiori al fondo rispetto alla superficie (Tab. 3.7). Concentrazioni medie superiori al valore soglia riportato nel DM 260/10 Tab. 1/A (10 ng/l) sono infatti state ritrovate nei campioni profondi delle stazioni A1 ( $12.7 \pm 3.83$  ng/l), A3 ( $10.0 \pm 6.17$  ng/l), A4 ( $12.5 \pm 5.03$  ng/l), B2 ( $18.3 \pm 14.8$  ng/l), B3 ( $12.6 \pm 3.25$  ng/l), C2 ( $10.8 \pm 6.64$  ng/l) e F1 ( $13.2 \pm 6.87$  ng/l) e nei campioni superficiali delle stazioni D1 ( $11.1 \pm 6.80$  ng/l) ed F2 ( $13.1 \pm 8.55$  ng/l) (Tab. 3.7).

Va comunque segnalato che il valore di SQA relativo al DM 260/2010 si riferisce alla frazione filtrata e di conseguenza, i valori di Hg rilevati non possono essere considerati in termini di comparazione con i limiti imposti dalla normativa in materia. Ad ogni modo i valori non risultano in nessun caso superiori al valore di SQA-CMA previsto dal D. Lgs. 172/2015, dove la concentrazione massima ammissibile viene innalzata a  $0.07 \mu\text{g l}^{-1}$ .

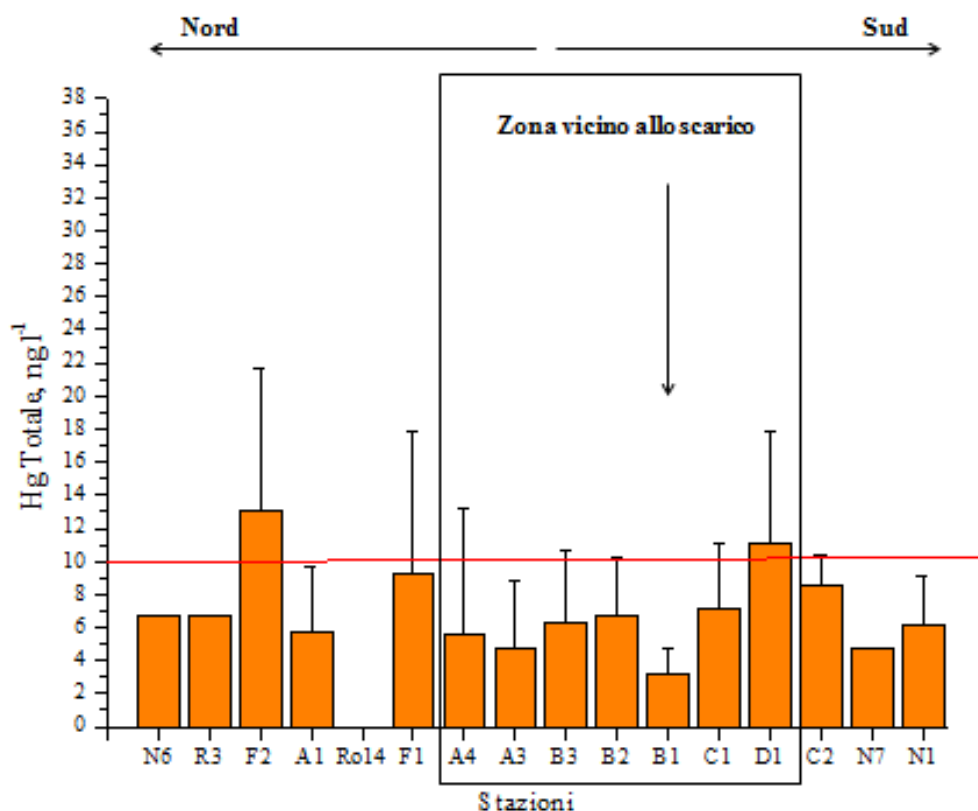
I tenori maggiori sono relativi al mese di Giugno 2016 (Fig. 3.48a), con range di THg compresi tra 4.61 e 40.3 ng/l e un valore medio di  $15.8 \pm 8.15$  ng/l. I valori risultano lievemente inferiori ad Aprile 2016 (range: >d.l.-26.4 ng/l; media:  $11.1 \pm 6.53$  ng/l) e decrescono nei mesi di Dicembre 2015 (range: >d.l.-12.2 ng/l; Media:  $7.27 \pm 2.99$  ng/l), Febbraio 2016 (range: >d.l.-10.4 ng/l; Media:  $6.08 \pm 2.69$  ng/l) e Agosto 2016 (range: >d.l.-9.15 ng/l; Media:  $5.16 \pm 2.27$  ng/l) (Tabella 3.7; Fig. 3.48).



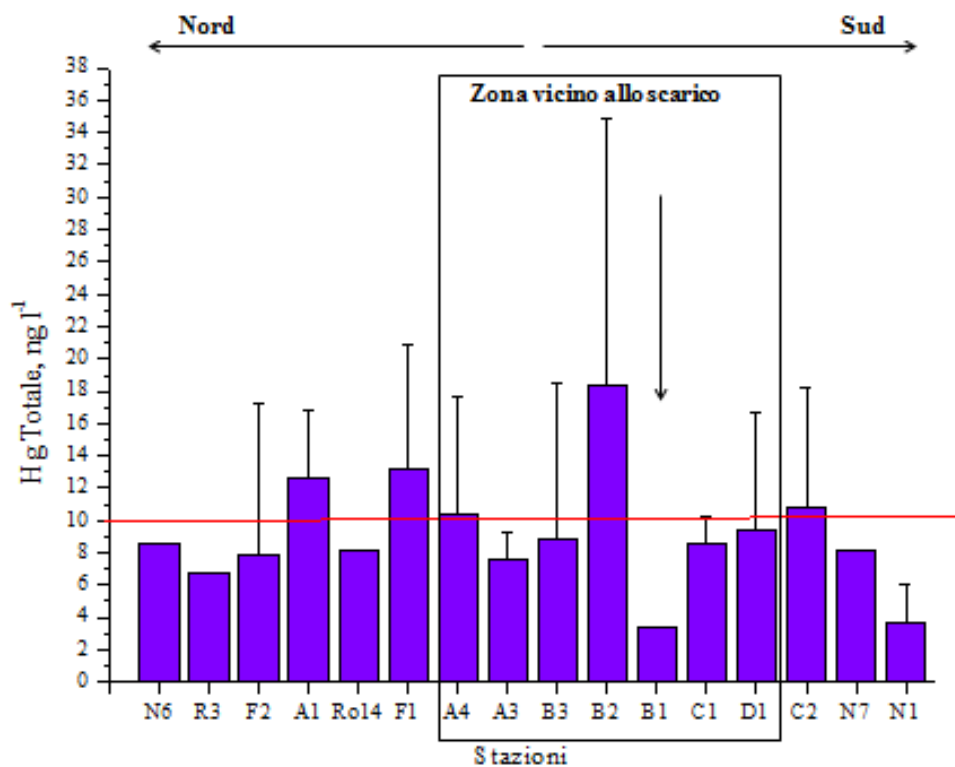
**Figura 3.48: Boxplot delle concentrazioni di mercurio totale in superficie e al fondo**

Le concentrazioni di THg maggiori sono state misurate nella zona antistante il punto di scarico (Fig. 3.49a,b), mentre allontanandosi da esso i tenori si abbassano repentinamente, raggiungendo i livelli

minimi nella zona sud. Questa distribuzione spaziale emerge più chiaramente nelle acque di fondo (Fig. 3.49b), mentre risulta meno marcata nelle acque superficiali (Fig. 3.49a). Considerazioni simili valgono per la distribuzione di metilmercurio, che risulta più concentrato nella zona antistante lo scarico, senza tuttavia nessuna marcata differenza tra le quote superficiali e profonde (Figg. 3.50-3.51); che in generale risultano indipendenti dalla quote di campionamento e non sono in nessun caso significativamente correlate con il contenuto di THg rinvenuto nei campioni analizzati ( $R^2=0.02$ ).

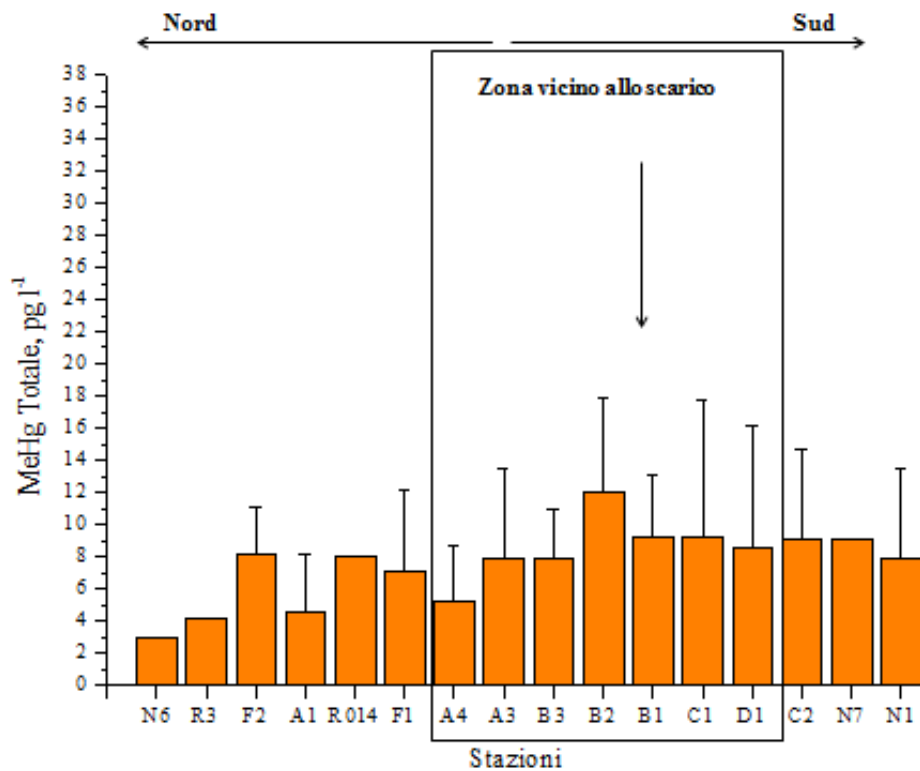


a

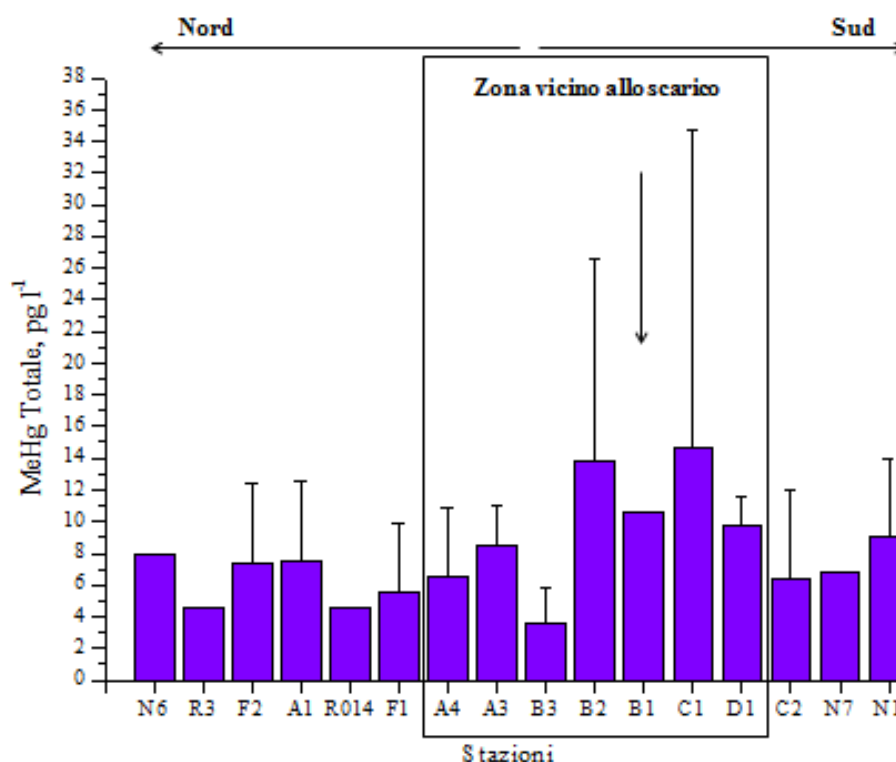


b

Figura 3.49: Concentrazioni di mercurio totale (HgT) misurate nelle acque di mare; a) quote superficiali, b) quote profonde



a



b

**Figura 3.50: Concentrazioni di metilmercurio (MeHg) misurate nelle acque di mare; a) quote superficiali, b) quote profonde**

Infatti, come si evince dai grafici sottostanti, il contenuto di metilmercurio [MeHg] nei campioni d'acqua di mare è compreso tra valori >d.l. e 47.1 pg/l (media  $8.14 \pm 6.35$  pg/l; Tab. 3.7, Fig. 3.51). Le concentrazioni medie maggiori sono state rilevate nei campioni prelevati in corrispondenza delle stazioni B1 ( $9.55 \pm 3.22$  pg/l), B2 ( $13.0 \pm 8.66$  pg/l), C1 ( $12.0 \pm 13.9$  pg/l), e D1 ( $9.03 \pm 6.04$  pg/l). Questi valori sono in alcuni casi superiori alla concentrazione media oceanica (10 pg/l), ma rientrano nel range di valori riportati per il Mediterraneo (Cossa et al., 1997; Horvat et al., 2003; Tessier et. al., 2004).

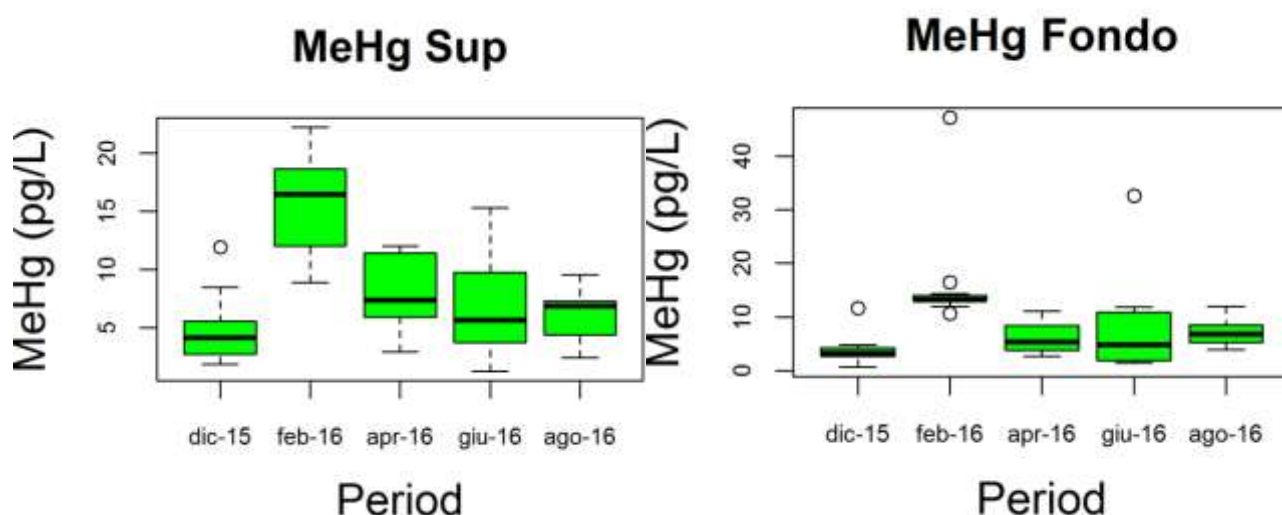


Figura 3.51: Boxplot delle concentrazioni di metilmercurio in superficie e al fondo; (□=media)

Anche in questo caso le mappa di distribuzioni di metilmercurio delle acque superficiali (Fig. 3.50a) e di fondo (Fig. 3.60b) evidenziano uno stato peggiore nelle acque campionate in prossimità dello scarico ed un effetto di diluizione allontanandosi da esso. I valori più elevati sono stati misurati nel mese di Febbraio 2016 con range di concentrazioni comprese tra 8.87 e 47.1 pg/l ed un valore medio di  $16.0 \pm 7.82$  pg/l. Questi valori potrebbero essere l'effetto della tempesta sopraggiunta nell'area, la stessa che ha determinato il boom di nutrienti nel mese di Febbraio 2016. Le concentrazioni inferiori di metilmercurio sono state misurate a Dicembre 2015 (range: 0.71-11.9 pg/l; media:  $4.81 \pm 2.75$  pg/l), mentre i valori misurati ad Aprile, Giugno ed Agosto 2016 sono comparabili tra loro, con valori rispettivamente pari a  $7.13 \pm 3.26$  pg/l,  $7.42 \pm 6.94$  pg/l e  $6.72 \pm 2.40$  pg/l (Fig. 3.51).

Il valore medio di THg ( $9.27 \pm 6.36$  ng/l) risulta comparabile con quello riportato nelle precedenti caratterizzazioni ARPAT per gli anni 2011 e 2015 (0.01 µg/l), mentre risulta inferiore rispetto alle concentrazioni rinvenute nel 2012 (0.03 µg/l), 2013 (0.08 µg/l) e 2014 (0.02 µg/l) e totalmente lontano dal dato riportato per l'anno 2010 (0.85 µg/l; ARPAT, 2014). Va comunque segnalato che il valore riportato in questo studio deriva dalla media dei livelli misurati lungo la colonna d'acqua per l'intera area inclusa nel poligono di studio, mentre i valori riportati da ARPAT si riferiscono esclusivamente alle acque superficiali della postazione di Rosignano Lillatro (Tab. 3.8).

Il valore medio misurato in corrispondenza della stazione B1 (corrispondente al sito di Rosignano Lillatro) ( $0.004 \pm 0.003$  µg/l) risulta inferiore a quello riportato in tutte le precedenti caratterizzazioni ARPAT (Tabella 3.8). La differenza osservata è di due ordini di grandezza rispetto ai valori riportati nell'anno 2010 e nel 2013. In quest'ultimo caso va sottolineata una rilevante

discrepanza tra il dato riportato nella relazione ARPAT 2016 (0.29 µg/l, anno 2013) e quello riportato nella relazione ARPAT 2014 (0.08 µg/l, anno 2013; Tabella 3.8).

**Tabella 3.8: Concentrazioni di mercurio totale (esprese in µg/l) relativo al sito di Rosignano Lillatro. Il dato riportato in questo studio si riferisce alla media stagionale delle concentrazioni misurate nei campioni superficiali della stazione B1.**

<i>Periodo di riferimento</i>	<i>THg (µg/l)</i>	<i>Rif.</i>
<i>Dic_2015- Ago_2016</i>	0.004 ±0.003	Questo studio
<i>2015</i>	0.01	ARPAT 2016
<i>2014</i>	0.02	ARPAT 2016
<i>2013</i>	0.08	ARPAT 2014
<i>2013</i>	0.29	ARPAT 2016
<i>2012</i>	0.03	ARPAT 2016
<i>2011</i>	0.01	ARPAT 2016
<i>2010</i>	0.85	ARPAT 2014

In generale, le concentrazioni di THg misurate in questo studio sono evidentemente superiori rispetto a quelle riportate per il mar Mediterraneo da Cossa et al. (1997), Horvat et al. (2003), Tessier et. al. (2004) e Cossa and Coquery, (2005). E' necessario precisare che questi ultimi valori, a differenza di quelli dello studio, si riferiscono alla sola frazione filtrata, che rappresenta generalmente un'esigua porzione del totale.

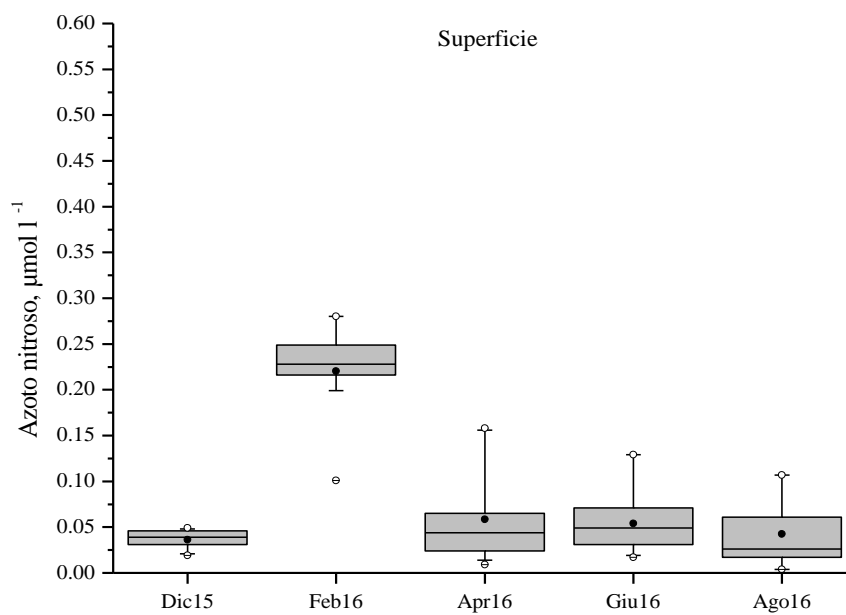
### 3.3.4. Nutrienti

Come si evince dai grafici sotto riportati, durante le diverse campagne di prelievi seppur non con pattern ben definiti, molti dei valori di azoto nitrico e nitroso e di ortofosfati si ponevano al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento (Figg. 3.52, 3.53, 3.55 )

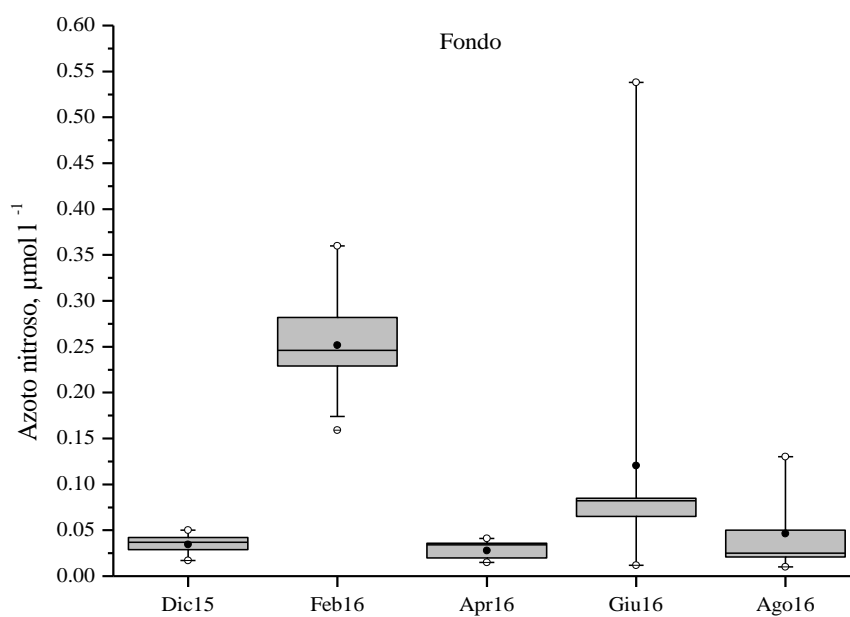
In particolare, per quanto concerne l'azoto nitroso ( $\text{N-NO}_2$ , Fig 3.52) le concentrazioni erano in media comprese tra  $0.04 \mu\text{mol l}^{-1}$  misurate nelle campagne di Dicembre 2015 e Agosto 2016 e  $0.24 \pm 0.05 \mu\text{mol l}^{-1}$  stimate nella campagna di Febbraio; nelle stazioni considerate tuttavia, i valori medi più alti sono stati comunque registrati nei punti più prossimi allo scarico.

Una maggiore variabilità invece è emersa dalle concentrazioni di azoto nitrico misurate nelle cinque campagne Solvay dove il valore medio complessivo è stato stimato pari a  $0.37 \pm 0.68 \mu\text{mol l}^{-1}$ . Una deviazione standard così elevata infatti è da attribuire alle concentrazioni del nutriente misurate durante la seconda campagna nella quale la quasi totalità di stazioni campionate mostrava per una o entrambe le quote, concentrazioni al di sopra di  $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ , che al contrario non sono mai state raggiunte negli altri quattro periodi di prelievo (Fig. 3.53).

Per quanto riguarda invece l' $\text{NH}_4^+$ , le concentrazioni sono risultate quasi sempre maggiori del limite di rilevabilità dello strumento e in media erano compresi tra un minimo di  $0.03 \mu\text{mol l}^{-1}$  registrati nella quota profonda della stazione A4 e un massimo di  $4.34 \mu\text{mol l}^{-1}$  stimate nella stazione C1 (anch'essa nella quota profonda) in Giugno (Fig. 3.54). L'unica eccezione è rappresentata dalla stazione B2 in cui si assiste ad un incremento significativo dell'azoto nitroso e dell'ortofosfato accumulato nelle acque più profonde anche quando confrontate con quelli registrati alla quota superficiale in corrispondenza dello stesso punto di campionamento. Le concentrazioni di  $\text{N-NO}_3$  infatti erano rispettivamente pari a 43.78 e 1.28, mentre quelle gli ortofosfati risultavano pari a  $2.29 \mu\text{mol l}^{-1}$  e  $0.06 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

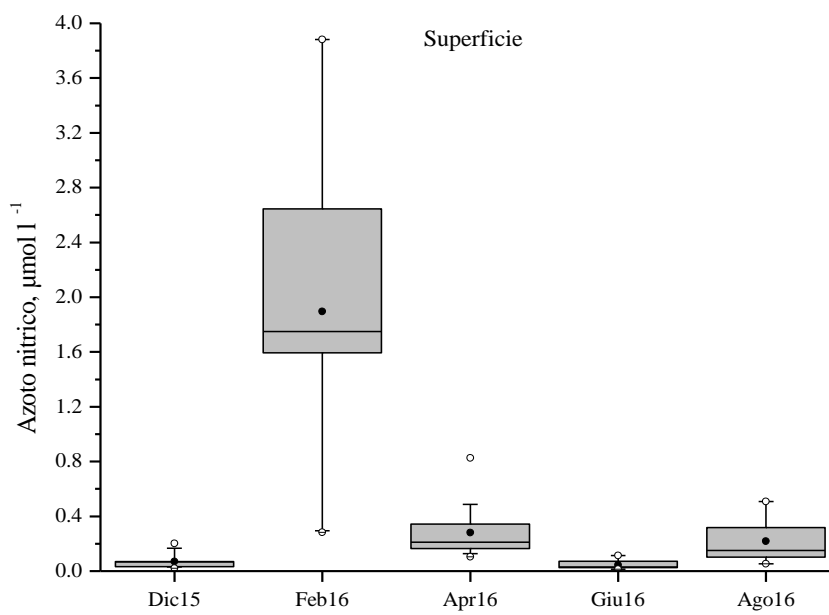


a)

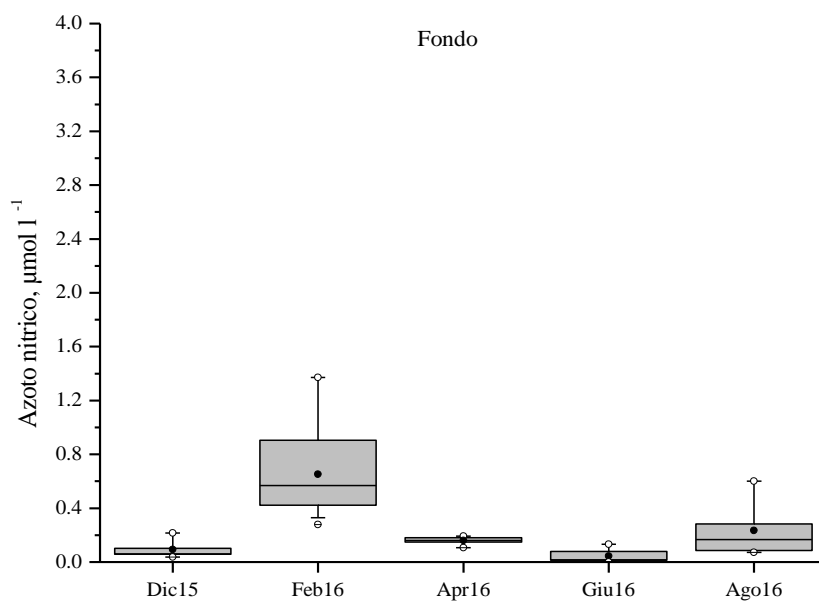


b)

**Figura 3.52: Concentrazioni di N-NO<sub>2</sub> stimate nelle stazioni di campionamento durante le campagne Solvay; a) superficie, b) fondo**

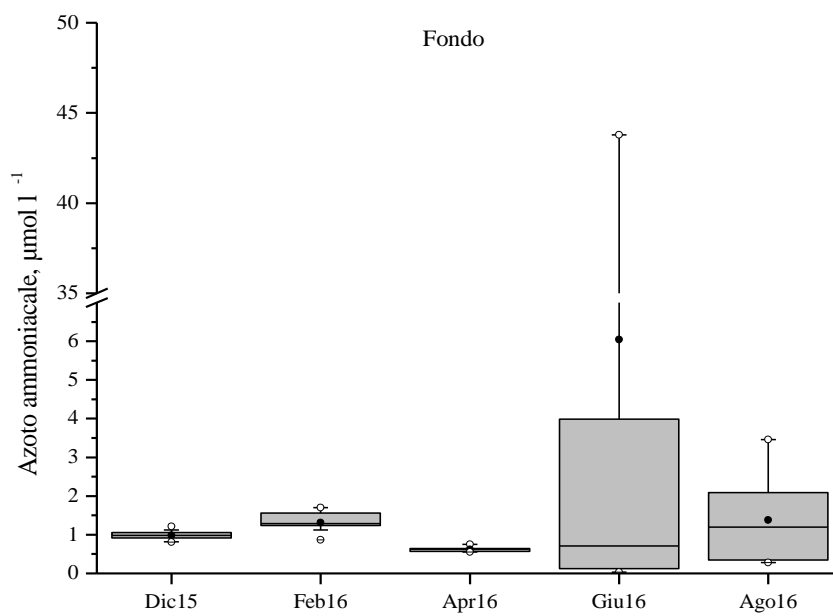
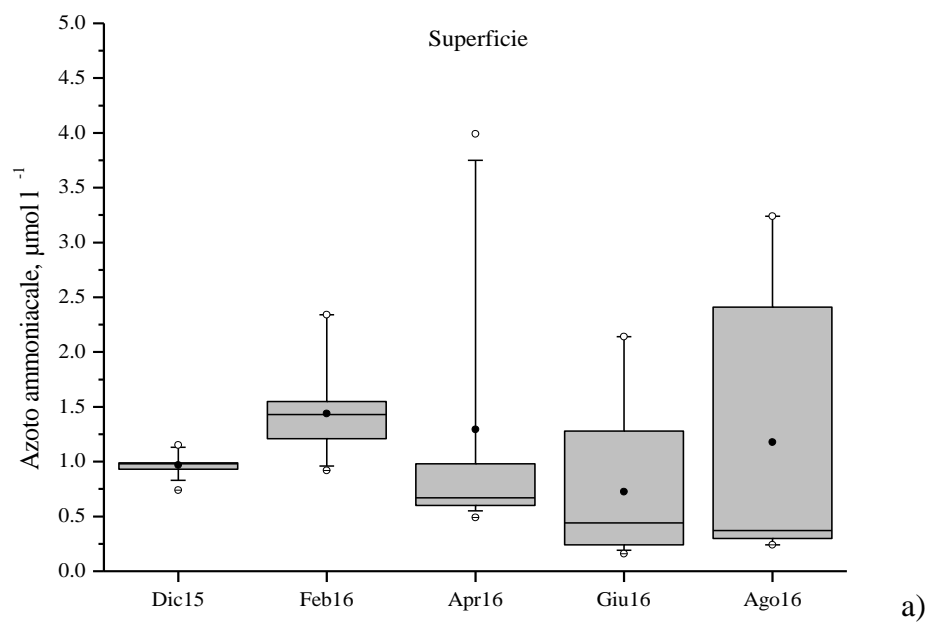


a)



b)

**Figura 3.53: Concentrazioni di N-NO<sub>3</sub> stimate nelle stazioni di campionamento durante le campagne Solvay; a) superficie, b) fondo**



**Figura 3.54: Concentrazioni di  $\text{N-NH}_4^+$  stimate nelle stazioni di campionamento durante le campagne Solvay; a) superficie, b) fondo**

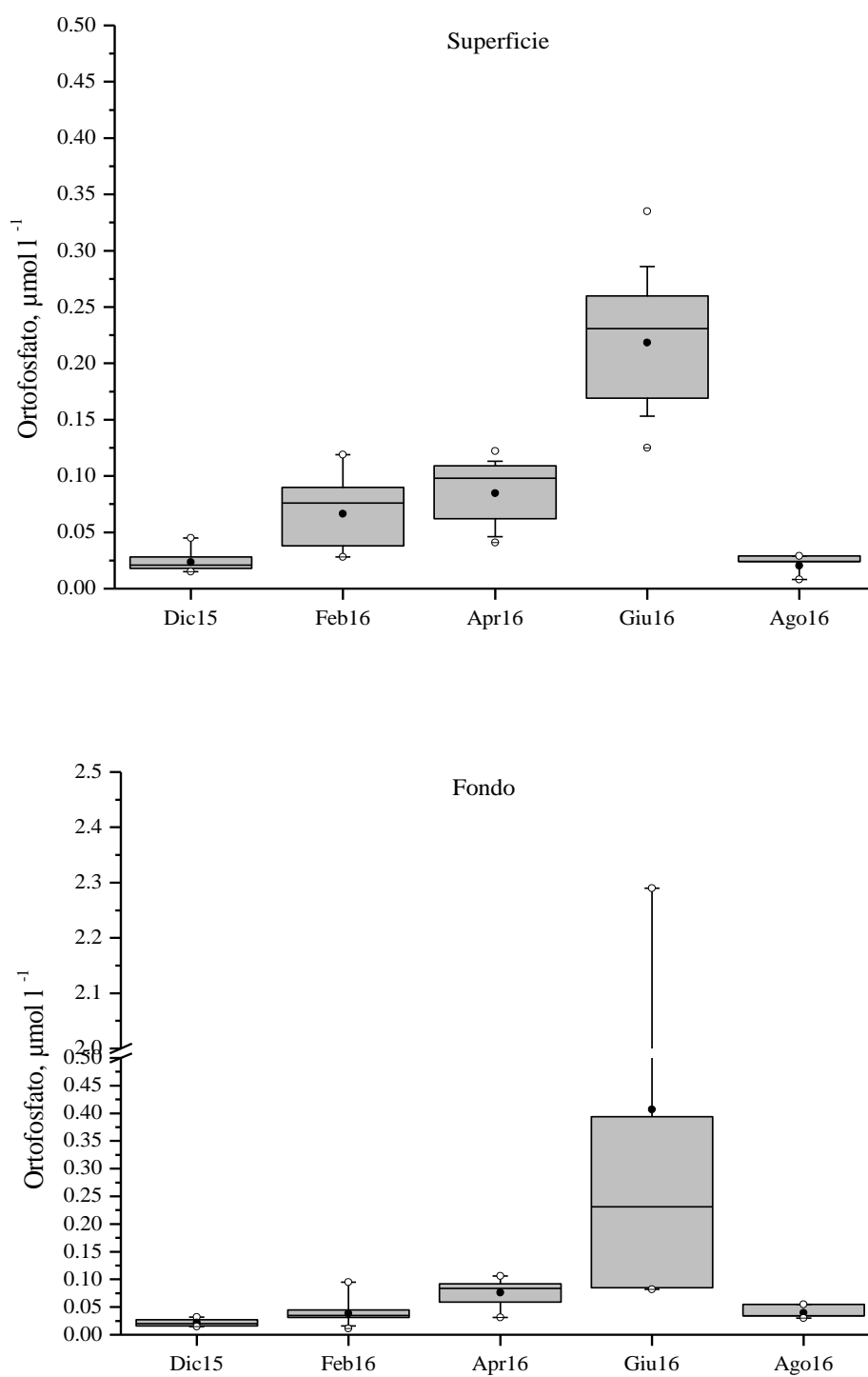


Figura 3.55: Concentrazioni di P-PO<sub>4</sub> stimate nelle stazioni di campionamento durante le campagne Solvay; a) superficie, b) fondo

Nelle Tabelle 3.9.-3.13. vengono riportati i valori di azoto e fosforo totale misurati nelle diverse campagne.

Per quanto concerne l'azoto, la concentrazione misurata durante le diverse campagne in molti casi è risultata inferiore a  $0.05 \text{ mg l}^{-1}$ . Valori medianamente più elevati sono stati rilevati nel campionamento di Febbraio 2016, con concentrazioni che variavano da un minimo di  $0.06 \text{ mg l}^{-1}$  misurati in corrispondenza della stazione A4 (quota profonda) e un massimo di  $5.8 \text{ mg l}^{-1}$  registrati in prossimità della superficie della stazione A3 (Tab. 3.11).

Anche le concentrazioni di fosforo sono risultate sempre inferiori a  $10 \text{ mg l}^{-1}$  nella campagna di Dicembre e nella maggior parte delle stazioni campionate in Febbraio, Aprile e Agosto 2016; le uniche eccezioni infatti erano rappresentate dalle quote superficiali dei punti prospicienti lo scarico (i.e. B1 e B2) e la stazione N1, dalla quota profonda del punto A3 e dalle stazioni A1 e A4 (Tab. 3.10.). Ad Aprile invece valori superiori al limite di detezione dello strumento si sono registrati esclusivamente nelle quote superficiali delle stazioni A1 e N1 (Tab. 3.11) mentre ad Agosto esclusivamente nella quota profonda della stazione A1 (Tab. 3.13)

**Tabella 3.9.: Concentrazioni di Azoto (N,  $\text{mg l}^{-1}$ ) e Fosforo (P,  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) totale misurate, per la matrice acqua, durante la prima campagna di prelievi effettuate a Dicembre 2015; Staz = codice stazione; Lat = latitudine, Long = longitudine; Sup= superficie; Fon = fondo**

Staz	Lat	Long	N, $\text{mg l}^{-1}$		P, $\mu\text{g l}^{-1}$	
			Sup	Fon	Sup	Fon
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	<0.05	0.62	<10	<10
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	1.93	<0.05	<10	<10
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	0.22	<0.05	<10	<10
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	0.64	<0.05	<10	<10
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	2.86	3.05	<10	<10
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	2.41	-	<10	<10
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	<0.05	<0.05	<10	<10
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	2.74	0.59	<10	<10
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	2.04	0.08	<10	<10
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	<0.05	3.53	<10	<10
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	<0.05	0.22	<10	<10

**Tabella 3.10.: Concentrazioni di Azoto (N, mg l<sup>-1</sup>) e Fosforo (P, µg l<sup>-1</sup>) totale misurate, per la matrice acqua, durante la seconda campagna di prelievi effettuate a Febbraio 2016; Staz = codice stazione; Lat = latitudine, Long = longitudine; Sup= superficie; Fon = fondo**

Staz	Lat	Long	N, mg l <sup>-1</sup>		P, µg l <sup>-1</sup>	
			Sup	Fon	Sup	Fon
C1	43°22.6300' N	10°25.4400' E	<0.05	<0.05	<10	193
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	<0.05	<0.05	<10	<10
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	<0.05	0.50	<10	<10
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	<0.05	<0.05	80	150
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	3.75	2.74	125	<10
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	5.80	0.25	<10	20
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	3.30	0.06	244	257
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	0.17	0.70	<10	<10
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	0.08	<0.05	15	55
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	0.59	1.01	<10	<10
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	0.70	<0.05	12	<10

**Tabella 3.11: Concentrazioni di Azoto (N, mg l<sup>-1</sup>) e Fosforo (P, µg l<sup>-1</sup>) totale misurate, per la matrice acqua, durante la terza campagna di prelievi effettuate ad Aprile 2016; Staz = codice stazione; Lat = latitudine, Long = longitudine; Sup= superficie; Fon = fondo**

Staz	Lat	Long	N, mg l <sup>-1</sup>		P, µg l <sup>-1</sup>	
			Sup	Fon	Sup	Fon
C1	43°22.6300' N	10°25.4400' E	<0.05	<0.05	<10	<10
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	<0.05		<10	
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	<0.05	<0.05	<10	<10
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	<0.05		<10	
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	0.34	0.11	<10	<10
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	1.71		<10	<10
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	<0.05	<0.05	<10	<10
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	<0.05	<0.05	<10	<10
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	0.50	<0.05	<10	<10
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	<0.05	<0.05	13.00	<10
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	<0.05	<0.05	<10	<10
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	<0.05		14.6	

**Tabella 3.12: Concentrazioni di Azoto (N, mg l<sup>-1</sup>) e Fosforo (P, µg l<sup>-1</sup>) totale misurate, per la matrice acqua, durante la quarta campagna di prelievi effettuate a Giugno 2016; Staz = codice stazione; Lat = latitudine, Long = longitudine; Sup= superficie; Fon = fondo**

Staz	Lat	Long	N, mg l <sup>-1</sup>		P, µg l <sup>-1</sup>	
			Sup	Fon	Sup	Fon
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	<0.05	<0.05	<10	<10
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	<0.05	<0.05	<10	<10
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	<0.05	<0.05	<10	<10
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	<0.05	<0.05	<10	<10
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	<0.05	<0.05	<10	<10
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	<0.05		<10	
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	<0.05	0.1	<10	<10
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	<0.05	0.26	<10	<10
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	<0.05	<0.05	<10	<10
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	<0.05	<0.05	<10	<10
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	<0.05	<0.05	<10	<10
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	<0.05		<10	

**Tabella 3.13. Concentrazioni di Azoto (N, mg l<sup>-1</sup>) e Fosforo (P, µg l<sup>-1</sup>) totale misurate, per la matrice acqua, durante la quinta campagna di prelievi effettuate ad Agosto 2016; Staz = codice stazione; Lat = latitudine, Long = longitudine; Sup= superficie; Fon = fondo**

Staz	Lat	Long	N, mg l <sup>-1</sup>		P, µg l <sup>-1</sup>	
			Sup	Fon	Sup	Fon
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	<0.05	<0.05	<10	<10
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	<0.05	<0.05	<10	<10
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	<0.05	<0.05	<10	<10
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	<0.05	<0.05	<10	<10
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	<0.05	<0.05	<10	<10
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	<0.05	<0.05	<10	<10
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	<0.05	<0.05	<10	22.1
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	<0.05	<0.05	<10	<10
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	<0.05	<0.05	<10	-

### 3.3.5. Indice *TRIX*

Come mostrato precedentemente (paragrafo 3.3.1.) i tenori di DO misurato lungo il primo metro della colonna d'acqua nelle diverse stazioni di campionamento sono risultati complessivamente compresi tra un minimo di saturazione del 92.5% registrato in corrispondenza della stazione F1 in Febbraio 2016 e un massimo pari al 111.7 % misurato in Agosto 2016 nella stazione N1. Per quanto concerne le concentrazioni di clorofilla\_a (Figg. 3.56-3.57), durante i differenti periodi di campionamento queste sono risultate in generale sempre inferiori a  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  ad eccezione della campagna di prelievi effettuate durante il mese di Febbraio 2016, in cui in tutte le stazioni mostravano concentrazioni maggiori fino ad un valore massimo pari a  $0.36 \mu\text{g l}^{-1}$  stimato in corrispondenza della stazione C2. Ai fini del calcolo dell'indice *TRIX* inoltre, le concentrazioni di azoto inorganico disciolto sono risultate in media comprese tra 10.9 e 50.2 mg/l misurate rispettivamente nei mesi di Giugno e Febbraio 2016, mentre il fosforo totale risultava mediamente compreso tra 0.41 mg/l (Agosto 2016) e 6.44 mg/l (Giugno 2016).

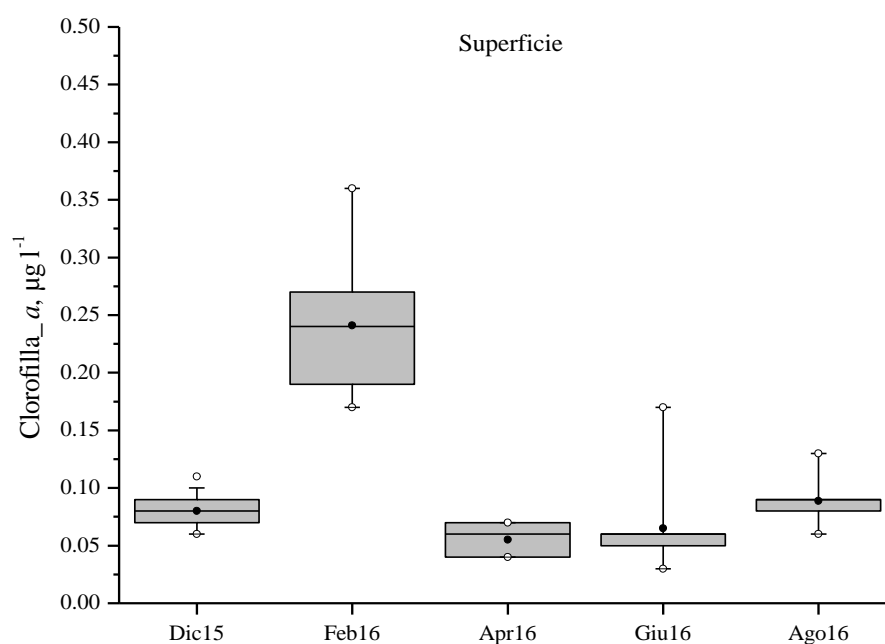
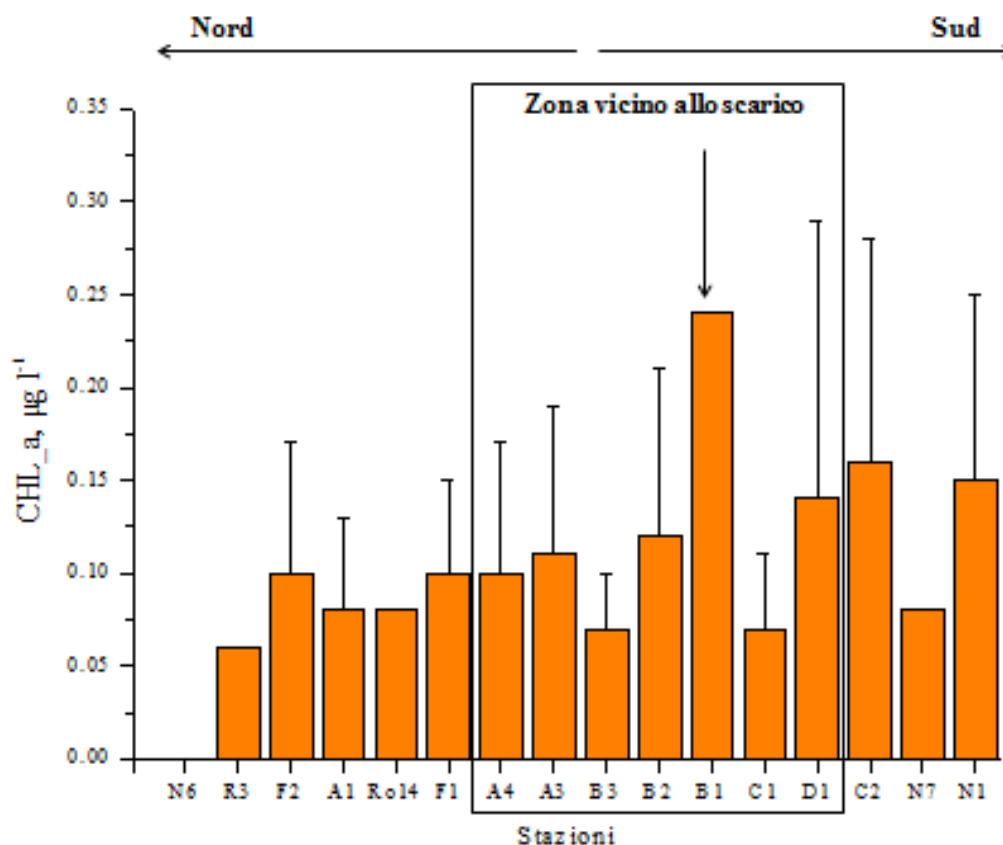


Figura 3.56: Concentrazioni di Clorofilla\_a ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) acquisite dalla sonda multiparametrica lungo il primo metro della colonna d'acqua durante le cinque campagne Solvay



**Figura 3.57: Concentrazioni medie di Clorofilla\_a ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) stimate in corrispondenza delle 16 stazioni complessivamente investigate durante le cinque campagne di monitoraggio**

Infine, in Tabella 3.14. sono presentati i valori di TRIX calcolati su scala bimensile, da Dicembre 2015 ad Agosto 2016 per ciascuna delle stazioni di prelievo. In generale il valore medio è risultato pari a 3.3 con un minimo di 2.7 ed un massimo di 4.1 stimati rispettivamente nelle stazioni R014 e B1. Raggruppando i campioni sulla base delle classi di qualità ambientale, si evince che i valori ricadevano nella maggior parte dei prelievi nella classe Elevato (indice TRIX compreso tra 2 e 4); l'unica eccezione è rappresentata dalla stazione prospiciente lo scarico (ovvero B1), i cui valori ricadevano nella classe Buono nei campioni prelevati nel mese di Febbraio 2016. Il graduale aumento dei valori di TRIX in questo periodo potrebbe essenzialmente essere conseguenza dell'aumento delle concentrazioni di nutrienti azotati e clorofilla\_a rinvenuti nel mese di Febbraio rispetto gli altri periodi di campionamento probabilmente a seguito delle forti mareggiate che si erano verificate nei giorni antecedenti il campionamento.

**Tabella 3.14: Indice TRIX medio stimato in ciascuna stazione per l'intero periodo di campionamento**

Stazione	TRIX
A1	2.7
A3	3.5
A4	3.3
B1	4.1
B2	3.6
B3	3.2
C1	2.6
C2	2.9
D1	3.9
F1	3.2
F2	3.4
N1	3.5

## 4. ANALISI DEL FITOPLANCTON E DELLO ZOOPLANCTON

### 4.1. Determinazione quali-quantitativa del fitoplancton

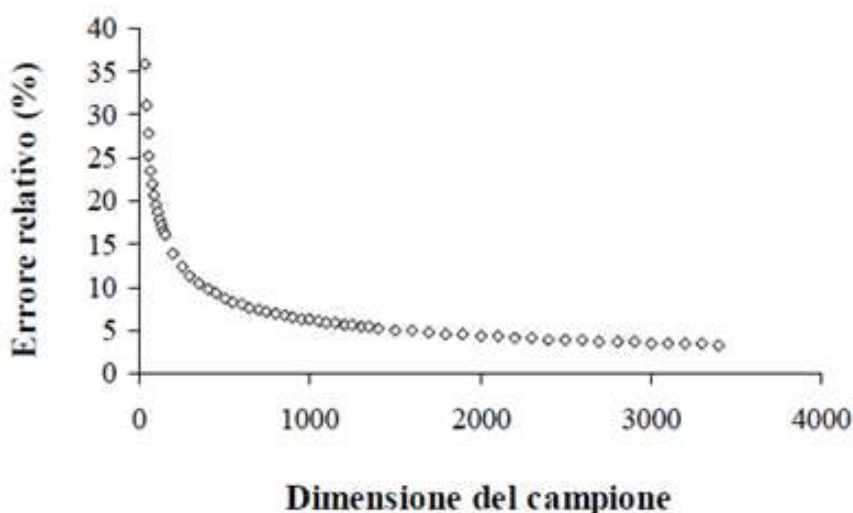
I campioni di fitoplancton sono stati preparati ed analizzati utilizzando la camera Uthermohl, seguendo le indicazioni proposte da Zingone et al. (2010) all'interno del Manuale ISPRA "Metodologie di studio del plancton marino".

La camera Uthermohl è il metodo più ampiamente usato e prevede l'osservazione e il conteggio delle cellule fitoplanctoniche al microscopio invertito. Prende il nome dal ricercatore tedesco che lo propose. Per la sedimentazione sono state utilizzate camere cilindriche combinate, che consistono in un cilindro di sedimentazione di capacità di 50 o 100 ml accoppiato con una camera di base generalmente di volume 3 ml, avente un fondo di vetro di spessore pari a quello di un vetrino. In mancanza del dato di clorofilla a, si procede ad un preconteggio dei campioni, esaminando diversi volumi dello stesso campione.

Il numero di cellule sul fondo della camera di sedimentazione deve risultare sufficientemente elevato da essere rappresentativo dell'intero campione, ma non tanto da creare problemi di conteggio, con sovrapposizione di cellule, ovvero di eccessivo affaticamento dell'operatore, con conseguenti errori. Volendo fornire un'indicazione di carattere generale, si può considerare ottimale un numero di cellule fitoplanctoniche sul fondo della camera di sedimentazione compreso tra  $1 \times 10^4$  e  $3 \times 10^4$ . Prima di versare il campione nelle camere di sedimentazione, è indispensabile randomizzarlo, capovolgendo la bottiglia almeno 100 volte. Tale operazione va fatta lentamente, per evitare che gli organismi più delicati o coloniali siano danneggiati. Il campione va versato nelle camere di sedimentazione lentamente evitando la formazione di bolle e la camera deve essere chiusa con un copri-oggetto, evitando il più possibile la formazione di ulteriori bolle. Il conteggio deve avvenire quando la sedimentazione di tutti gli organismi sia da ritenersi completata.

Vengono comunemente ritenuti sufficienti tempi pari a 3–5 ore per ogni centimetro di altezza del cilindro, il che può comportare, per camere combinate da 100 ml, un'attesa di 3–4 giorni per la sedimentazione. Considerando che la taglia della maggior parte degli organismi fitoplanctonici è compresa tra 3 e 20  $\mu\text{m}$  si consiglia di effettuare il conteggio con ingrandimento oculare di almeno 400X. Si deve calcolare la misura del diametro del campo visivo per ogni obiettivo utilizzato, con l'ausilio dell'analisi di immagine. La scelta della superficie della camera da analizzare risulta complicata a causa della disomogeneità della distribuzione delle cellule. È fondamentale il

numero minimo di cellule da contare, che è stato affrontato in molte trattazioni di natura statistica. Nelle determinazioni dell'abbondanza degli organismi algali un errore di stima compreso tra il 10 e il 15% è in genere considerato accettabile per la maggior parte delle ricerche scientifiche. Tale errore corrisponde ad una dimensione campionaria pari a 200-400 individui (Fig. 4.1).



**Figura 4.1: Stima dell'errore relativo**

Il conteggio è effettuato per campi. Questo metodo prevede il conteggio delle cellule fitoplanctoniche su un certo numero di campi di dimensioni corrispondenti al campo visivo o all'area del reticolo inserito nell'oculare.

Il numero di campi da esaminare può essere prefissato, oppure vengono esaminati tanti campi fino a contare un numero significativo di cellule. La scelta dei campi da analizzare deve essere casuale. Si suddivide la camera in 99 aree, numerate da 1 a 99. Da tabelle o con generazione automatica si estraggono una serie di numeri random, e il conteggio viene effettuato a 400X su campi all'interno delle aree del fondo della camera corrispondenti a tali numeri fino che si raggiunga un numero di 400 individui.

Il calcolo dell'abbondanza delle cellule fitoplanctoniche presenti nel campione è effettuato applicando la seguente formula generale:

$$C = N \times \text{fattore} \times 1000 / v$$

dove,

C = concentrazione fitoplanctonica espressa come cell l<sup>-1</sup>,

N = numero di cellule contate

v = volume del campione sedimentato (ml)

fattore = rapporto fra area totale della camera e area esplorata; il fattore in questo caso viene calcolato come segue:

$$\text{fattore campi} = \pi \times r^2 / c \times a$$

dove,

r = raggio della camera di sedimentazione (mm)

a = area del campo visivo (mm<sup>2</sup>)

n = numero di transetti osservati

c = numero di campi osservati

In accordo a studi precedenti (ARPAT, 2004-2008 e 2012) sulla comunità fitoplanctonica sono stati calcolati i seguenti parametri :

- Abbondanza
- Indice di diversità (Shannon e Weaver, 1949)
- Indice di ricchezza (Margalef, 1958)
- Indice di equiripartizione o evenness (Pielou, 1966).

---

#### ***4.1.1. EQB Fitoplancton***

Gli Elementi di Qualità Biologica (EQB) supportati da elementi idromorfologici e chimico-fisici, definiscono lo ‘stato ecologico’ come espressione della qualità della struttura e del funzionamento degli ecosistemi acquatici.

Il D.M. 260/10, per la classificazione ecologica, individua i seguenti EQB:

- Fitoplancton
- Macroinvertebrati bentonici
- Macroalghe

- Angiosperme (*Posidonia oceanica*)

Tra i differenti EQB, nel presente paragrafo, si fa riferimento esclusivamente al fitoplancton. Il fitoplancton è valutato attraverso il parametro “clorofilla a” misurato in superficie e scelto come indicatore della biomassa.

Per il calcolo del valore del parametro “clorofilla a” è stato preso il 90° percentile della distribuzione normalizzata dei dati originari (Log-trasformazione). La Tab. 4.3.1/a del D.M. 260/10 (Tab. 4.1) indica per ciascun macrotipo i valori delle condizioni di riferimento in termini di concentrazione di “clorofilla a”, i limiti di classe, tra lo stato elevato e lo stato buono, e tra lo stato buono e lo stato sufficiente, espressi sia in termini di concentrazione di clorofilla a, che in termini di RQE, ed il tipo di metrica da utilizzare.

**Tabella 4.1: Limiti di classe fra gli stati e valori di riferimento per fitoplancton in accordo alla tabella 4.3.1/a del D.M. 260/10**

Macrotipo	Valore di riferimento (mg/m³)	Limiti di classe				Metrica
		Elevato/Buono		Buono/Sufficiente		
		(mg/m³)	RQE	(mg/m³)	RQE	
1 (alta stabilità)	1.8	2.4	0.75	3.5	0.51	Media geometrica
2 (media stabilità)	1.9	2.4	0.80	3.6	0.53	90° percentile
3 (bassa stabilità)	0.9	1.1	0.80	1.8	0.5	90° percentile

L’RQE esprime il Rapporto di Qualità Ecologica, calcolato mediante il rapporto tra il valore atteso ed il valore misurato in campo e il valore da attribuire a ciascun corpo idrico, si basa sul calcolo della media dei valori di “clorofilla a” ottenuti per ciascuno dei 5 periodi di campionamento.

## 4.2. Determinazione quali-quantitativa dello zooplancton

Il comparto planctonico è stato analizzato seguendo la metodica proposta all’interno del manuale ICRAM (2001) Metodologie Analitiche di Riferimento ed il manuale ISPRA (2010) Metodologie di studio del plancton marino.

I campioni da analizzare vengono filtrati sotto cappa e con l’ausilio di appositi maschera, guanti e camice, al fine di rimuovere la formalina presente come conservante. La maglia filtrante ha dimensioni pari o inferiori a quelle del campionamento, 200 µm, così da evitare la perdita del campione stesso. Il campione filtrato viene sciacquato delicatamente con acqua di mare o acqua

dolce (entrambe filtrate) per rimuovere gli ultimi residui di formalina, risospeso con acqua marina filtrata in un contenitore ermetico graduato, e portato nuovamente a volume di 200 ml. La scelta della concentrazione finale dei campioni è stata fatta dopo aver constatato l'elevata densità degli stessi. A questo punto è necessario realizzare 3 sub-campioni per ciascun campione, due dei quali vengono contati ed analizzati qualitativamente come repliche per l'analisi statistica, mentre il terzo sub campione viene conservato.

La dimensione del sub-campione da analizzare dipende dalla densità di individui del campione originario, che è a sua volta variabile in base all'area di studio, al tipo di campionamento e alla stagione di prelievo. Il sub campionamento è effettuato tramite prelievo con pipetta di aliquote del campione da 2 ml. Prima del prelievo con pipetta è indispensabile provvedere all'omogeneizzazione del campione con movimenti delicati di mescolamento che assicurino una distribuzione uniforme degli organismi (Zunini Sertorio, 1990). I tre sub-campioni vengono poi conservati con eguale volume di etanolo (70%), così da evitare la loro degradazione durante le analisi. La scelta del sub campione è fatta in relazione al numero di individui che è necessario contare (circa 300) affinché l'errore associato alle stime di abbondanza sia il più basso possibile, permettendo comunque di condurre l'analisi in tempi ragionevoli (Lund et al., 1958; van Guelpen et al., 1982; Zunini Sertorio, 1990).

Il campione rimasto dall'originale a seguito del sub campionamento viene rifiltrato e gli viene nuovamente aggiunto il residuo della prima filtrazione, contenente acqua di mare e formalina, e conservato per possibili ulteriori accertamenti. Ciascun sub campione viene trasferito in camere di conta Bogorov (Fig. 4.2) per il conteggio ed il riconoscimento dei diversi *taxa* allo stereomicroscopio, con ingrandimento massimo 150X ed osservati sotto luce diretta.

La camera Bogorov utilizzata ha capienza di 7 ml; è una serpentina aperta (priva di coperchio), con la funzione di limitare nello spazio lo spostamento degli individui (dovuto allo spostamento della camera) e permettere la manipolazione degli organismi, effettuata tramite l'ausilio di aghi da agopuntura.



**Figura 4.2: Camere di conta Bogorov**

I diversi taxa mesozooplantonici sono stati riconosciuti, ove possibile, fino a livello di specie, basandosi sulle classificazioni proposte per ciascun taxon, all'interno della Guida al Riconoscimento del Plancton dei Mari Italiani dell'ICRAM (2006). In particolare, per il più abbondantemente rappresentato gruppo dei Copepodi si è seguita la classificazione proposta da Rose (1933).

Dai dati di conteggio si risale ai valori di abbondanza ( $N. \text{ ind m}^{-3}$ ) del popolamento totale dei diversi taxa, tramite la seguente formula:

$$N \text{ ind m}^{-3} = (n \times k) / v$$

dove,

$n$  = numero di individui contati,

$k$  = frazione di campione contata = volume tot campione / volume sub-campioni,

$v$  = volume d'acqua in  $\text{m}^3$  filtrata dalla rete.

## 4.3. Risultati fitoplancton

### 4.3.1. Composizione del fitoplancton durante il periodo di studio

L'analisi quali-quantitativa del popolamento fitoplanctonico dell'area in esame ha permesso di identificare 73 taxa appartenenti alle diatomee e 36 ai dinoflagellati. L'altro fitoplancton è stato

classificato in grandi gruppi senza approfondire. La Tabella 4.2, riportata di seguito, è suddivisa in 3 gruppi di classificazione, ed in essa sono riportati i generi rilevati. Un maggiore dettaglio delle abbondanze è riportato in allegato 1; dove le informazioni sono raccolte per famiglia per evitare confusione fra organismi di difficile classificazione, soprattutto per i dinoflagellati nudi di piccola dimensione.

**Tabella 4.2: Lista dei generi e dei gruppi fitoplanctonici rinvenuti nei cinque periodi di campionamento**

<b>Bacillariophyceae</b>	<b>Dinophyceae</b>	<b>Altro fitoplancton</b>
<i>Asterolampra</i>	<i>Achradina</i>	Chlorophyceae
<i>Chaetoceros</i>	<i>Akashiwo</i>	Chrysophyceae
<i>Cocconeis</i>	<i>Alexandrium</i>	Cryptophyceae
<i>Coscinodiscus</i>	<i>Amphidinium</i>	Cyanophyceae
<i>Cyclindrotheca</i>	<i>Ceratium</i>	Dictyochophyceae
<i>Entomoneis</i>	<i>Cochlodinium</i>	Euglenophyceae
<i>Cyclotella</i>	<i>Dinophysis</i>	Prasinophyceae
<i>Cymbella</i>	<i>Gonyaulax</i>	Prymnesiophyceae-coccolitoforidi
<i>Dactyliosolen</i>	<i>Gymnodinium</i>	Prymnesiophyceae-altri
<i>Rhizosolenia</i>	<i>Gyrodinium</i>	Raphidophyceae
<i>Diatoma</i>	<i>Heterocapsa</i>	
<i>Diploneis</i>	<i>Heterosigma</i>	
<i>Epithemia</i>	<i>Karenia</i>	
<i>Fragilaria</i>	<i>Katodinium</i>	
<i>Fragilariopsis</i>	<i>Mesoporos</i>	
<i>Guinardia</i>	<i>Noctiluca</i>	
<i>Gyrosigma</i>	<i>Ornithocercus</i>	
<i>Hemiaulus</i>	<i>Ostreopsis</i>	
<i>Leptocylindrum</i>	<i>Oxytoxum</i>	
<i>Licmophora</i>	<i>Pronoctiluca</i>	
<i>Plagiotropis</i>	<i>Prorocentrum</i>	
<i>Navicula</i>	<i>Protoperidinium</i>	
<i>Nitzschia</i>	<i>Takayama</i>	
<i>Plagiotropis</i>	<i>Torodinium</i>	
<i>Pleurosigma</i>	<i>Scripsiella</i>	
<i>Pseudonitzschia</i>		
<i>Proboscia</i>		
<i>Striatella</i>		
<i>Synedra</i>		
<i>Thalassionema</i>		
<i>Thalassiosira</i>		
<i>Thalassiotrix</i>		

L'abbondanza media del fitoplancton durante il periodo di studio è riportata nella Tabella seguente

(Tab. 4.3) ordinata secondo la distanza dallo scarico, da cui si evince che le abbondanze riscontrate durante questo periodo nelle stazioni più vicine allo scarico (B1, B2 e A3), seppur con valori relativamente bassi (78710, 59526 e 79275 cell l<sup>-1</sup> rispettivamente), non erano inferiori a quelle misurate nelle stazioni locate più distanti come ad esempio D1 (dove si è osservato il valore più basso con 46992 cell l<sup>-1</sup>) o F2 (67202 cell l<sup>-1</sup>).

**Tabella 4.3: Abbondanza media di fitoplancton totale (cell l<sup>-1</sup>) stimata nell'intero periodo di studio ad eccezione di alcune campagne in cui non è stato possibile effettuare il conteggio (mesi non considerati)**

<i>Stazione</i>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>A3</b>	<b>C1</b>	<b>B3</b>	<b>A4</b>	<b>C2</b>	<b>D1</b>	<b>F1</b>	<b>N1</b>	<b>F2</b>
<i># ind</i>	78710	59526	79275	85393	88937	90856	88441	46992	75413	84361	67602
<i>Mesi non considerati</i>	Febbraio Agosto	Febbraio	Febbraio	Febbraio	Febbraio	Febbraio	Febbraio	Febbraio	Febbraio Agosto	Febbraio Aprile	Febbraio Agosto

Per un'analisi più dettagliata di questa abbondanza totale si riportano di seguito le abbondanze e le percentuali dei 3 gruppi del fitoplancton (Fig. 4.3a,b) considerati nel D.M. 260/2010:

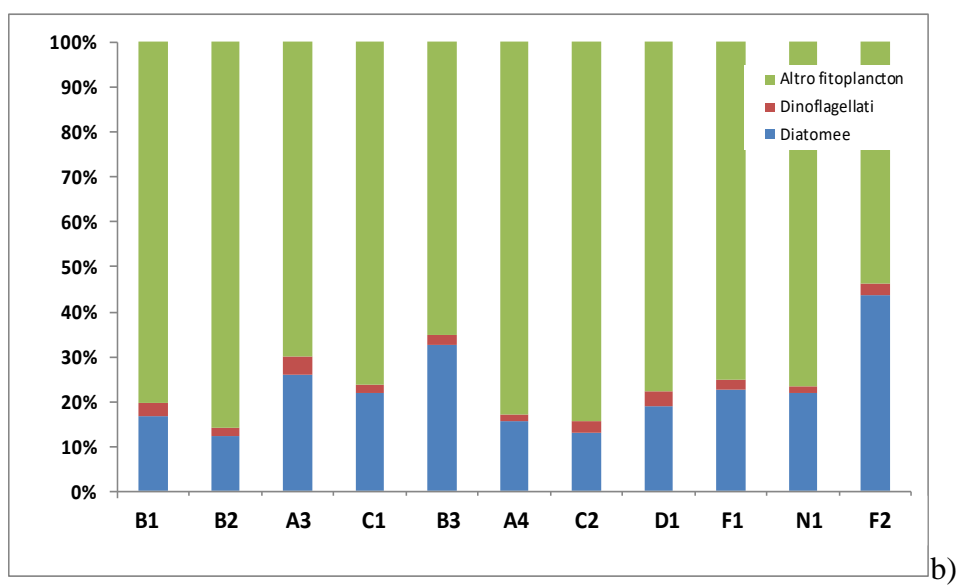
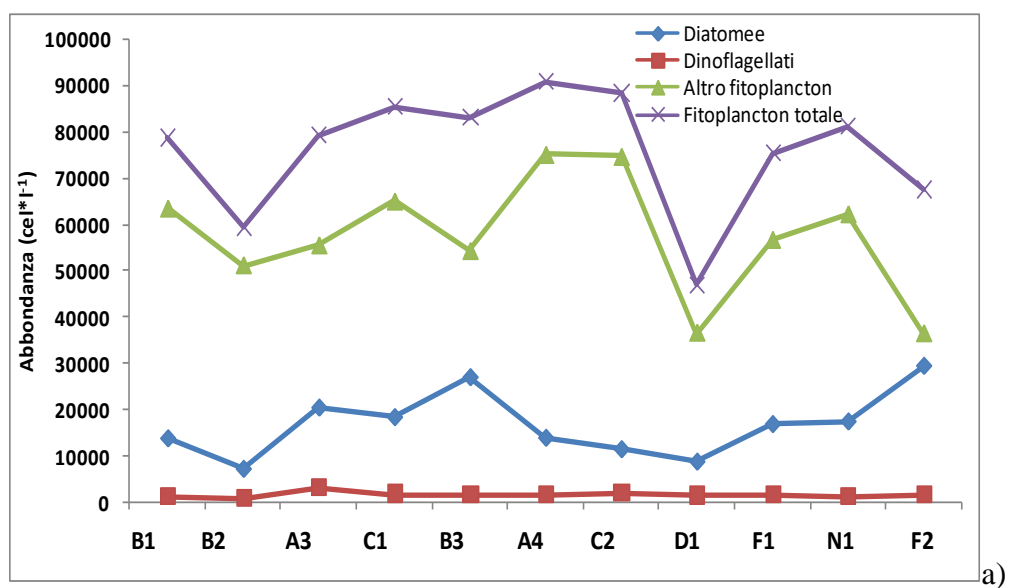
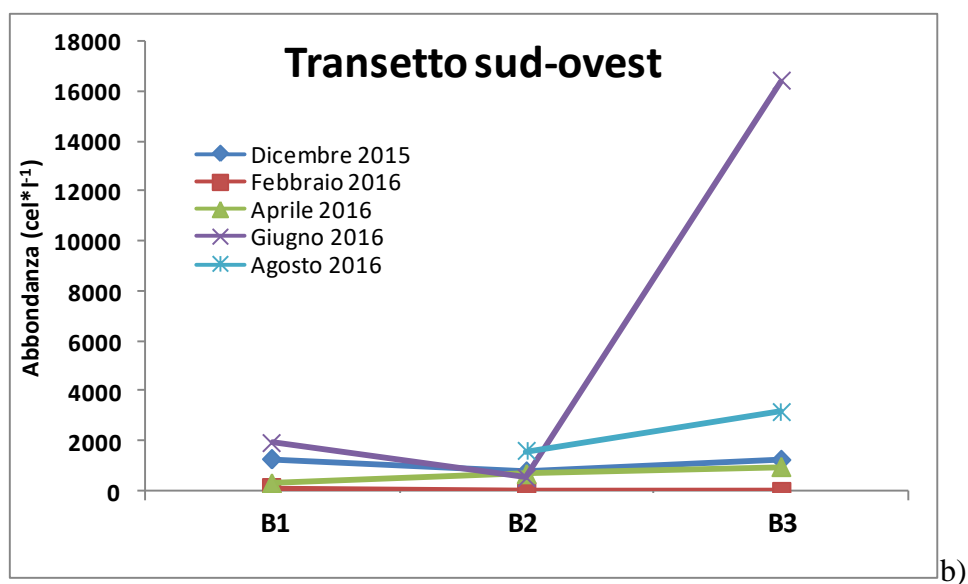
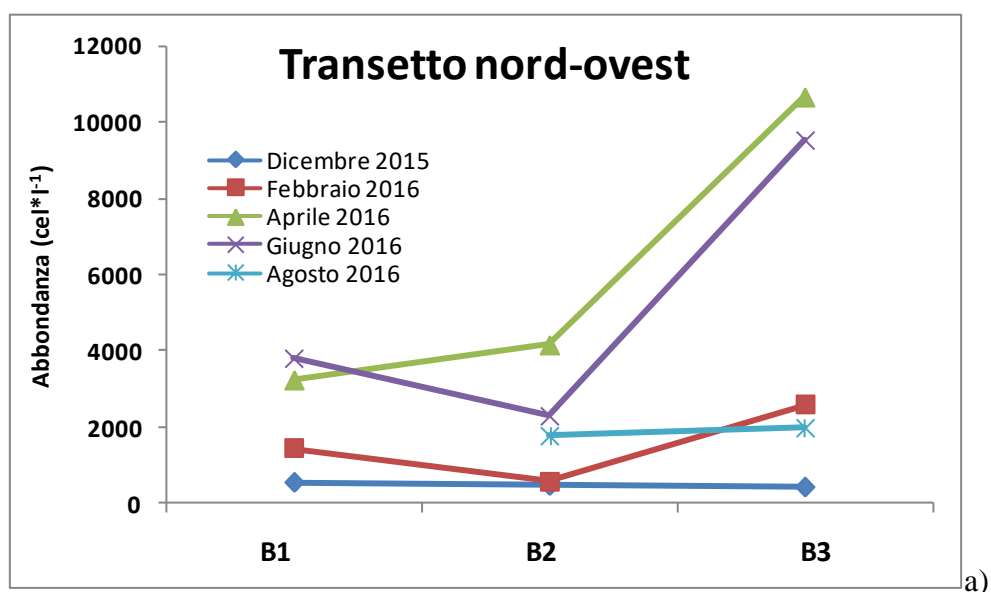


Figura 4.3: Abbondanze medie (a) e percentuali (b) dei 3 gruppi di fitoplancton rinvenuti per ciascuna stazione

Come si evince dalle Figg. 4.3 a,b l'altro fitoplancton rappresenta in tutte le stazioni più del 50% dalla componente fitoplanctonica, mentre il gruppo meno importante è stato quello dei dinoflagellati che non superano mai il 5% della popolazione totale.

La maggiore abbondanza stimata è di 75269 cell  $l^{-1}$  appartenenti ad Altro fitoplancton presente in C2, mentre le densità più basse si sono riscontrate nella stazione F2 con 36473 cell  $l^{-1}$ . Come è stato indicato precedentemente non sono stati osservati valori più bassi vicino allo scarico (B1, B2 e A3). Al contrario, la densità più bassa è stata trovata nel gruppo dei dinoflagellati con valori sempre più bassi di 5000 cell  $l^{-1}$  e molto omogenei fra loro (tutti intorno a 1500 cell  $l^{-1}$ ); le uniche eccezioni sono rappresentate dalla stazione B2 in cui sono presenti abbondanze minori (920 cell  $l^{-1}$ ) e da A3 in cui sono state misurate le abbondanze più elevate (i.e. 3145 cell  $l^{-1}$ ). L'ultimo gruppo, le diatomee, presentano valori fra 7345 cell  $l^{-1}$  e 27530 cell  $l^{-1}$ . Nelle stazioni B1 e B2 i valori sono fra i più bassi (10955 e 7345 cell  $l^{-1}$  rispettivamente) ed è stata osservata una piccola tendenza di crescita con l'aumentare della distanza dallo scarico. Per analizzare questo incremento si mostra di seguito l'abbondanza delle diatomee in due transetti diversi: uno verso il nord-ovest (B1, B2 e B3; Fig. 4.4a) e un'altro verso sud-ovest (B1, C1, C2; Fig. 4.4b) nei diversi periodi di campionamento.

Non si osserva nessun effetto dello scarico sulla densità di diatomee nel transetto sud-ovest ad eccezione del mese di Giugno, mentre nel transetto nord-ovest, si è assistito ad un incremento nelle abbondanze nei mesi di Febbraio, Aprile e Giugno 2016. Questo incremento potrebbe essere legato alla maggiore distanza dalla foce del fiume e/o dallo scarico dell'industria. In questo transetto infatti non si rileva un costante aumento di abbondanza e i valori di densità ottenuti si mantengono nell'intervallo di valori ritrovati in altre stazioni. Tale risultato indica che la presenza dello scarico non sia un fattore che influisca in maniera significativa sulla comunità fitoplanctonica.



**Figura 4.4:** Abbondanza delle diatomee (cell  $\text{l}^{-1}$ ) nei transetti nord-ovest e sud-ovest. Nel mese di Giugno essendo l'abbondanza molto più elevata degli altri mesi (dovuta al bloom) è riportata in scala 1:10 allo scopo di potere visualizzare il profilo di tutti i mesi

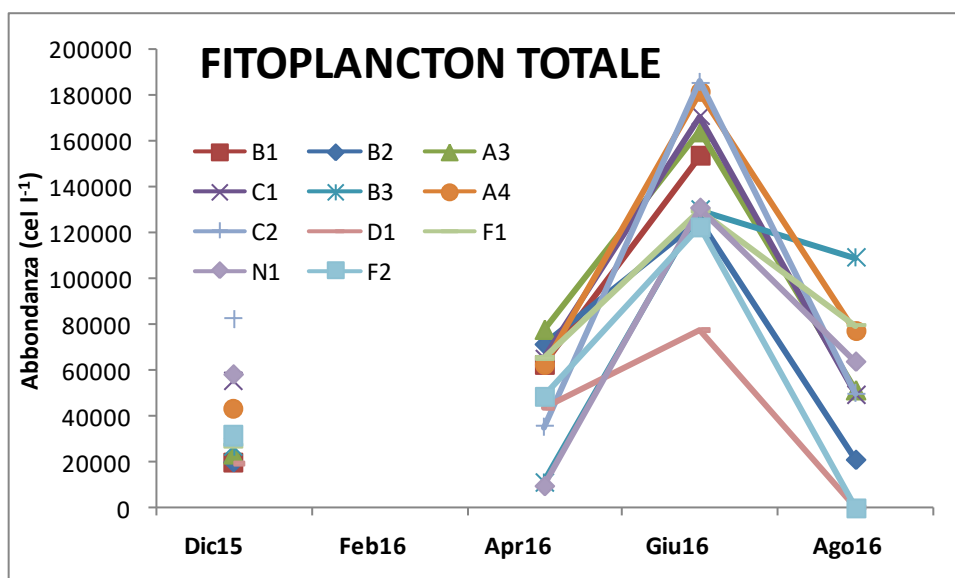
### 4.3.2. Composizione mensile del fitoplancton

Nella seguente Tabella (Tab. 4.4) si mostrano le abbondanze (cell l<sup>-1</sup>) nelle stazioni ordinate in base alla distanza dallo scarico:

**Tabella 4.4: Abbondanze (cell l<sup>-1</sup>) di organismi fitoplanctonici rinvenute nelle differenti stazioni di prelievo durante le campagne Solvay (Dic. 2015, Feb. – Apr. – Giu. – Ago. 2016)**

Mese	Gruppo	Stazioni										
		B1	B2	A3	C1	B3	A4	C2	D1	F1	N1	F2
dic-15	Bacillariophyceae	540	460	2106	420	421	950	430	332	1000	460	490
	Dinophiceae	1300	820	3261	1500	1270	1320	3170	1501	2420	2340	2560
	Altro fitoplancton	18442	18844	18123	53859	25228	40969	78874	17726	23529	55517	28671
	Totale	20282	20124	23490	55779	26919	43239	82474	19559	26949	58317	31721
feb-16	Bacillariophyceae	1429	572	2572	1857	*	1857	1428	3142	857	1572	2715
	Dinophiceae	143	0	0	143	*	286	1429	571	429	571	571
	Altro fitoplancton	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Totale											
apr-16	Bacillariophyceae	3240	4160	7060	3220	10660	4700	3500	3460	7360	9200	3960
	Dinophiceae	320	680	780	340	960	640	460	840	820	500	520
	Altro fitopl	59016	66767	70080	61700	*	57000	31420	39520	57280	*	44000
	Totale	62576	71607	77920	65260		62340	35380	43820	65460		48480
giu-16	Bacillariophyceae	37980	22980	71527	68660	95253	49940	40460	22900	58820	59760	84140
	Dinophiceae	1960	560	2560	1240	1640	1080	2100	2160	840	1120	1720
	Altro fitoplancton	113333	101667	90120	101020	33333	130000	143373	52540	70000	70000	36747
	Totale	153273	125207	164207	170920	130226	181020	185933	77600	129660	130880	122607
ago-16	Bacillariophyceae		1780	1460	1620	1980	540	1900		780	800	
	Dinophiceae		1620	5980	4080	3180	3180	2400		2500	1540	
	Altro fitoplancton		17767	44047	43913	104507	73107	45680		76307	61547	
	Totale		21167	51487	49613	109667	76827	49980		79587	63887	

\*Non è stato possibile contare l'altro fitoplancton (piccola dimensione) a causa dell'eccessiva aggregazione dei campioni



**Figura 4.5: Evoluzione temporale della abbondanza totale di fitoplancton (cell l<sup>-1</sup>) nel periodo di studio nelle diverse stazioni**

I risultati ottenuti sembrano in linea con la naturale successione del fitoplancton che prevede che l'abbondanza aumenti in primavera-estate a causa del bloom primaverile. In tutte le stazioni infatti, indipendentemente della vicinanza allo scarico, la densità aumenta di un ordine di grandezza (Fig. 4.5).

Questi valori di abbondanza contrastano con i risultati indicati nel rapporto ARPAT 2008 dove era riportato che *“l'andamento della densità fitoplanctonica nell'area antistante il polo industriale Solvay ha subito dal 2004-2005 ad oggi una notevole e graduale riduzione. In particolare il periodo 2007-2008, presenta un ulteriore decremento con valori di densità fitoplanctonica che non superano le  $1.3 \times 10^4$  cell l<sup>-1</sup> se si esclude una fioritura di piccoli flagellati avvenuta in estate 2007 coinvolgendo solo la stazione F1.”* L'abbondanza osservata in questo studio è più elevata di quella riportata nel 2008, ma comunque compresa nell'intervallo o leggermente più bassa di quella riportata per il 2004.

Il bloom primaverile dovrebbe essere costituito principalmente da diatomee e, solo in seguito, con le condizioni ambientali più stabili dell'estate, la presenza di nutrienti e temperatura più elevate, dovrebbe essere favorita la presenza dei dinoflagellati. Come si può evincere dalle figure di abbondanza dei 3 gruppi di fitoplancton mostrate di seguito (Figg. 4.6-4.8), i profili di abbondanza trovati concordano perfettamente con la successione naturale attesa.

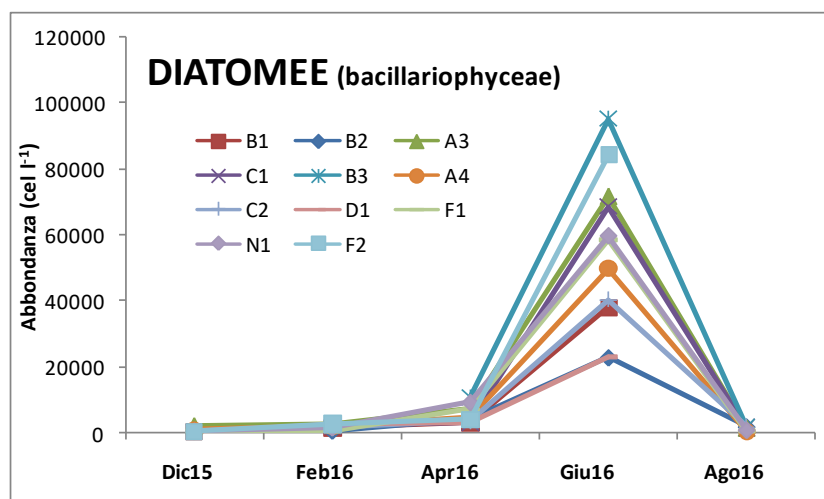


Figura 4.6: Evoluzione temporale della abbondanza di diatomee (in cell  $l^{-1}$ ) nel periodo di studio, nelle diverse stazioni

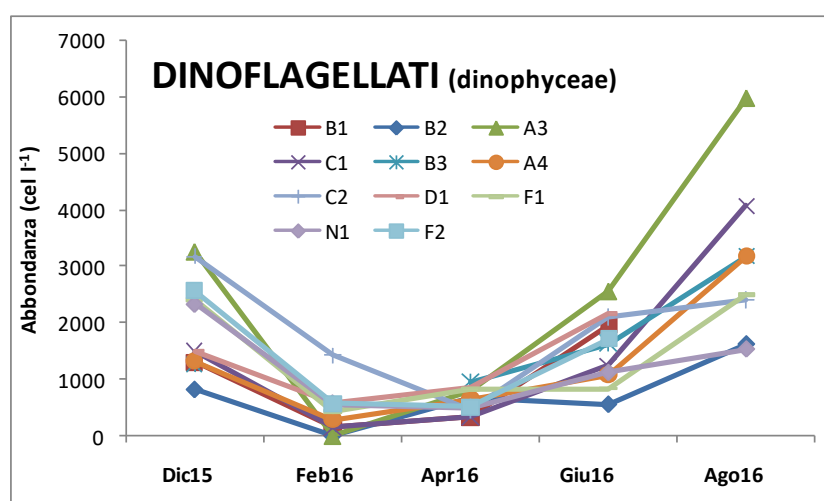


Figura 4.7: Evoluzione temporale della abbondanza di dinoflagellati (in cell  $l^{-1}$ ) nel periodo di studio, nelle diverse stazioni

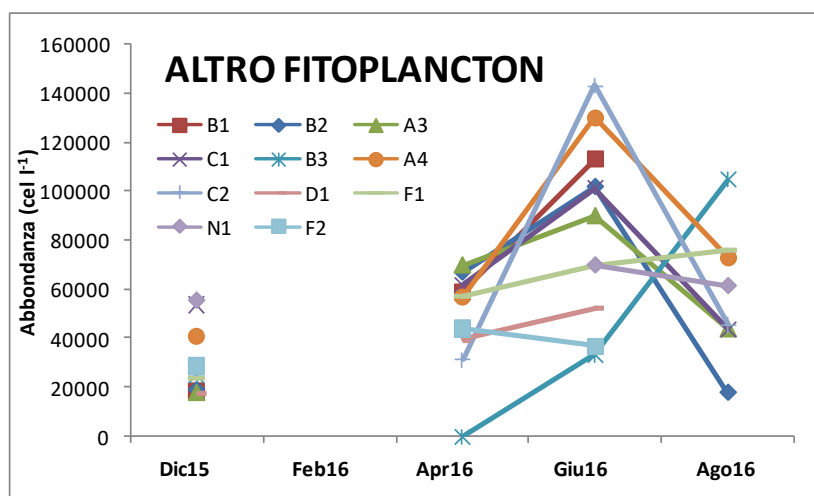


Figura 4.8: Evoluzione temporale della abbondanza di altro fitoplancton (in cell  $l^{-1}$ ) nel periodo di studio, nelle diverse stazioni

Il profilo delle diatomee è uguale in tutte le stazioni e sono presenti anche variazioni nell'abbondanza che possono essere attribuite alla vicinanza allo scarico (stazione B1 e B2; Fig. 4.6) ma non risultano importanti visto che non inibiscono la proliferazione del fitoplancton. Le diatomee sono più abbondanti nel periodo primavera-estate raggiungendo la loro massima abbondanza in Giugno. Le specie che determinano maggiormente questo incremento sono *Leptocylindrus* spp., in particolare *Leptocylindrus danicus* e *Leptocylindrus minimus*.

Per i dinoflagellati non si osserva nessuna tendenza di questo gruppo relativamente alla lontananza dallo scarico (Fig. 4.7). L'abbondanza di questo gruppo aumenta in estate dopo la proliferazione delle diatomee, seguendo una successione ecologica naturale caratteristica degli ecosistemi marini. Questo andamento delle abbondanze è determinato principalmente dall'aumento di *Gymnodiale*, in particolare, *Gymnodinium* spp. e *Amphidinium* spp.

Il profilo dell'altro fitoplancton (Fig. 4.8) è molto simile a quello delle diatomee con maggiori abbondanze nei mesi primaverili ed estivi. Il gruppo più abbondante in tutto il campionamento è quello delle *Cryptophyceae*, le quali sono responsabili del grande incremento del fitoplancton in giugno, insieme alle *Chlorophyceae*. Come nei casi precedenti non sono state evidenziate variazioni attribuibili alla vicinanza dello scarico.

La percentuale relativa all'altro fitoplancton è stata la più elevata durante tutto il periodo di campionamento, soprattutto nel periodo invernale (Fig. 4.9). Nel mese di Giugno (bloom di primavera) la componente a carico delle Bacillariophyceae, nello specifico le specie *Leptocylindrus minimus* e *L. danicus*, hanno subito un incremento divenendo una grande frazione del fitoplancton, mentre in Estate (Agosto), si assiste ad un notevole incremento nella percentuale di dinoflagellati.

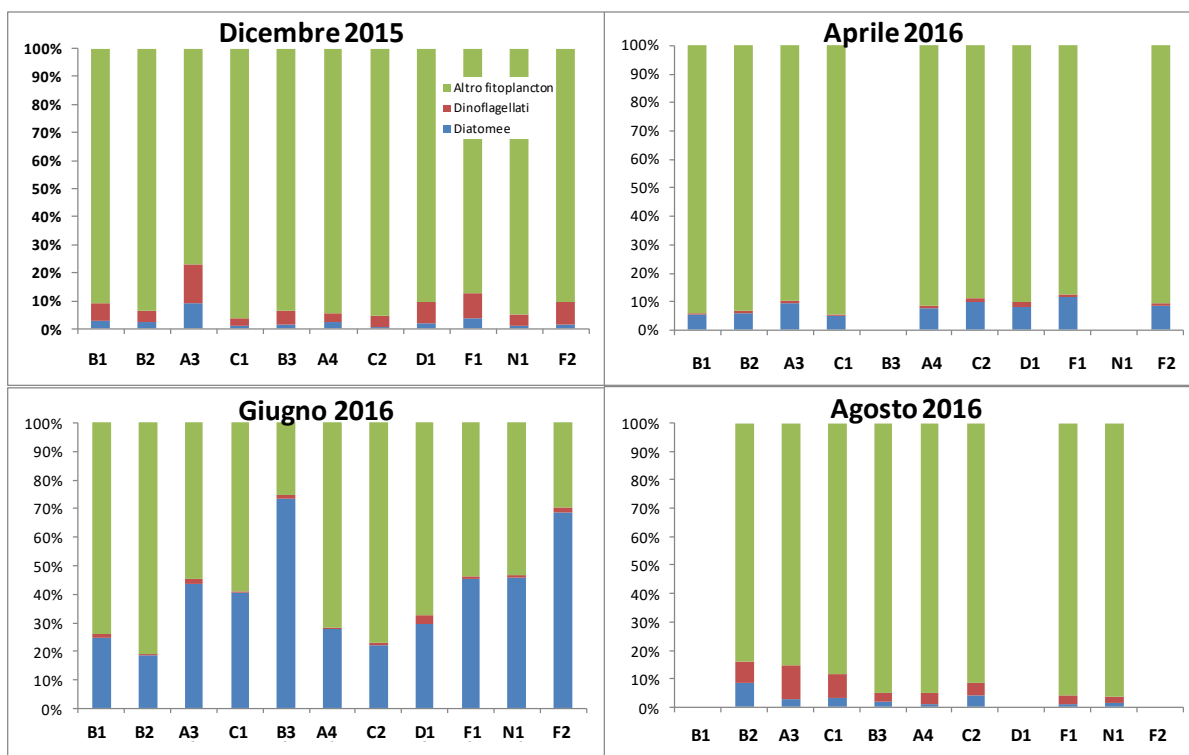


Figura 4.9: Percentuale dei 3 gruppi di fitoplancton per ogni campionamento ed in ciascuna stazione

Questi andamenti sono in accordo con i risultati dei campionamenti del rapporto ARPAT 2008 dove si riportava che le diatomee risultano essere più abbondanti nel periodo primavera-estate, l'altro fitoplancton è più ricco nei mesi più freddi e i dinoflagellati sono, invece, poco rappresentati e sono un po' più abbondanti nel periodo estivo. La percentuale dell'altro fitoplancton in questo caso è molto più elevata rispetto a quella indicata nell rapporto ARPAT 2008 e nella stazione MAR-RL05 del rapporto ARPAT 2012.

#### 4.3.3. Distribuzione del fitoplancton per stazione

In Figura 4.10 si riportano le abbondanze di alcuni gruppi di fitoplancton importanti per questo studio in ogni stazione campionata. Sono stati selezionati per lo studio i gruppi già utilizzati in ARPAT 2008 (diatomee, dinoflagellati, cloroficee, criptoficee, coccolitoforidi e cianoficee).

In tutte le stazioni la maggiore abbondanza è osservata in primavera-estate. In relazione a questo bloom si differenziano due tipi di stazioni: quelle dove il principale gruppo sono le diatomee (A3, C1, B3, F1, N1, F2) e quelle dove la densità è dominata dalle criptoficee (B1, B2, A4, C2 e D1). Le specie che determinano maggiormente l'aumento di diatomee appartengono al genere *Leptocylindrus* (principalmente *L. minimus* e *L. danicus*). Il picco massimo di diatomee si osserva nella stazione B3 con 95256 cell l<sup>-1</sup>. Anche in primavera si osserva un picco di cloroficee in tutte le

stazioni che raggiunge la maggiore densità nella stazione C2 con 46667 cell l<sup>-1</sup>.

Il periodo invernale è caratterizzato, invece, da una bassa quantità di fitoplancton, che si vede ridotto soprattutto nel numero di diatomee. Si distinguono, per composizione, le stazioni B1, B2 e A4 dove la concentrazione di coccolitoforidi è molto abbondante. In tutte le stazioni, nel periodo invernale, i coccolitoforidi superano i valori di 10000 cell l<sup>-1</sup>. Durante tutto l'anno i valori di abbondanza di questo gruppo rimangono abbastanza costanti, anche se mostrano una leggera diminuzione in estate.

I dinoflagellati mantengono sempre una bassa densità anche se risultano più abbondanti in estate, con abbondanze di 5900 cell l<sup>-1</sup> nella stazione C1. I generi più importanti sono della famiglia Gymnodiali (dinoflagellati nudi), principalmente *Gymnodinium* spp. e *Amphidinium* spp. E il genere *Prorocentrum*, che è presente e abbondante per tutto l'anno con valori compresi tra 200-900 cell l<sup>-1</sup>.

I gruppi potenzialmente tossici (*Dinophysis* spp. e *Ostreopsis ovata*) si mantengono poco abbondanti durante tutto l'anno, se non assenti, con valori che non superano le 200 cell l<sup>-1</sup>.

Le cianoficee non presentano una proliferazione nel periodo di studio e mantengono bassi valori in tutto il periodo raggiungendo un valore massimo di 1000 cell l<sup>-1</sup> in inverno nella stazione N1.

Questi risultati sono in accordo con quelli riportati in ARPAT 2008 e ARPAT 2012 dove le diatomee (con proliferazione primaverile di *Leptocylindrus* spp.) e le criptoficee sono i gruppi più abbondanti, i coccolitoforidi sono un gruppo importante in inverno e i dinoflagellati rimangono bassi tutto l'anno con densità più alte durante l'estate.

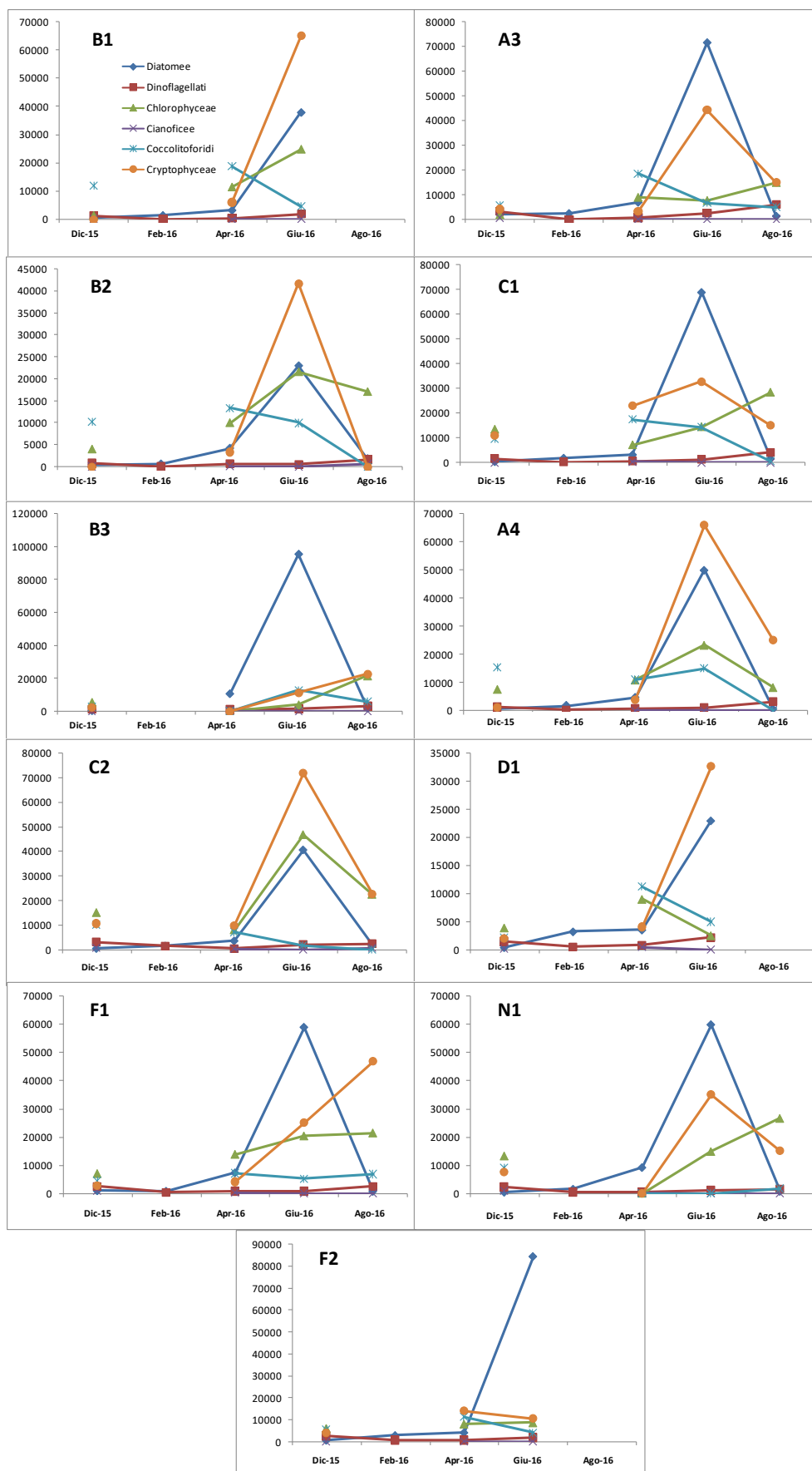


Figura 4.10: Abbondanza di diatomee, dinoflagellati, criptoficee, coccolitoforidi, cianoficee e cloroficee (in cell l<sup>-1</sup>) in ogni stazione e campionamento

#### 4.3.4. Indici biotici

Nella Tabella seguente (Tab. 4.5) si riportano i valori ottenuti dai seguenti indici: numero di famiglie, indice di diversità (Shannon e Weaver, 1949), indice di ricchezza (Margalef, 1958), indice di equiripartizione o *evenness* (Pielou, 1966).

**Tabella 4.5: Numero di famiglie, indice di diversità, indice di ricchezza e evenness nel fitoplancton**

Campionamento	Stazione	Numero famiglie	Ricchezza specifica (Margalef) D	Diversità (Shannon- Wiener)  H	Evenness (Pielou)  J
Dicembre 2015	B1	17	2.09	2.29	0.56
	B2	17	1.96	2.46	0.6
	A3	16	1.73	1.54	0.39
	C1	17	2.09	1.86	0.46
	B3	15	2.23	1.76	0.45
	A4	15	1.79	2.25	0.57
	C2	17	1.88	1.53	0.37
	D1	17	1.59	1.69	0.41
	F1	14	1.85	1.81	0.48
	N1	16	2.11	2.09	0.52
	F2	15	1.77	1.28	0.33
Febbraio 2016	B1	6	0.53	1.63	0.63
	B2	3	1.02	1.04	0.66
	A3	4	0.38	1.04	0.52
	C1	5	0.67	1.3	0.56
	A4	6	0.68	2.09	0.66
	C2	9	0.79	1.67	0.65
	D1	10	0.55	2.08	0.63
	F1	5	0.76	1.5	0.65
	N1	7	1.11	1.81	0.64
	F2	7	0.32	1.68	0.6
Aprile 2016	B1	24	2.25	2.46	0.54
	B2	18	2.4	1.94	0.47
	A3	23	2.46	1.89	0.42
	C1	19	2.82	2.07	0.49
	B3	21	2.01	1.98	0.45
	A4	23	2.57	2.1	0.47
	C2	21	2.19	2.28	0.52
	D1	23	2.65	2.34	0.52
	F1	25	2.14	2.14	0.46
	N1	21	2.6	2.01	0.46
	F2	25	2.83	2.35	0.51
Giu gno 201 6	B1	17	1.56	0.81	0.2

	<b>B2</b>	11	1.59	0.4	0.12
	<b>A3</b>	19	1.6	0.67	0.16
	<b>C1</b>	18	1.53	0.35	0.08
	<b>B3</b>	14	0.99	0.38	0.1
	<b>A4</b>	19	1.66	0.43	0.1
	<b>C2</b>	18	1.72	0.71	0.17
	<b>D1</b>	19	1.18	1.17	0.27
	<b>F1</b>	14	1.13	0.48	0.13
	<b>N1</b>	20	1.84	0.61	0.14
	<b>F2</b>	14	1.15	0.45	0.12
<b>Agosto 2016</b>	<b>B2</b>	18	1.38	2.31	0.55
	<b>A3</b>	15	1.51	2.45	0.63
	<b>C1</b>	16	1.12	2.39	0.6
	<b>B3</b>	15	1.97	2.36	0.6
	<b>A4</b>	14	1.49	2.18	0.57
	<b>C2</b>	13	1.03	2.3	0.62
	<b>F1</b>	9	1.57	1.64	0.55
	<b>N1</b>	8	0.26	2.01	0.63
<b>Media campionamento</b>					
	<b>Dicembre 15</b>	16	1.92	1.87	0.47
	<b>Febbraio 16</b>	6	0.68	1.59	0.62
	<b>Aprile 2016</b>	22	2.45	2.14	0.48
	<b>Giugno 2016</b>	17	1.45	0.59	0.14
	<b>Agosto 2016</b>	13	1.33	2.21	0.59
<b>Media stazioni</b>	<b>B1</b>	15	1.68	1.86	0.51
	<b>B2</b>	13	1.67	1.63	0.48
	<b>A3</b>	15	1.54	1.52	0.42
	<b>C1</b>	15	1.65	1.6	0.44
	<b>B3</b>	16	1.8	1.62	0.4
	<b>A4</b>	15	1.64	1.81	0.47
	<b>C2</b>	16	1.52	1.7	0.47
	<b>D1</b>	17	1.49	1.82	0.46
	<b>F1</b>	13	1.49	1.52	0.45
	<b>N1</b>	14	1.58	1.71	0.48
	<b>F2</b>	15	1.52	1.44	0.39

I risultati indicano che i valori di tutti gli indici analizzati non subiscono una riduzione in base alla vicinanza allo scarico. In generale infatti i valori per tutte le stazioni sono risultati molto simili fra loro indicando l'assenza di un effetto sulla comunità fitoplanctonica attribuibile direttamente alla presenza dell'industria.

Il numero di famiglie presenti nel mese di Febbraio è basso, probabilmente per la presenza di aggregati organici e/o solidi in sospensione che inibiscono la sopravvivenza del fitoplancton in

quelle condizioni; di conseguenza i valori di ricchezza e diversità si abbassano contrariamente a quanto avviene per i valori di equiripartizione delle specie presenti che invece risulta più alto nei periodi di campionamento. In Giugno si osservano i valori di diversità ed evenness più bassi per la presenza di bloom di *Leptocylindrus* spp.

#### 4.3.5. Confronto con dati pregressi

Molte informazioni sono già state presentate nelle sezioni precedenti, di seguito riportiamo un riassunto dell'evoluzione della comunità.

I dati di questo studio si confrontano principalmente con i dati riportati nei rapporti ARPAT nel periodo 2004-2008 per la loro affinità nei punti di campionamento; invece il rapporto ARPAT 2012-Toscana, presenta un unico punto di campionamento a Rosignano. In relazione all'abbondanza si riporta, di seguito, il grafico della relazione finale ARPAT ("Monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante" anno 2008) a cui sono stati aggiunti i dati della stazione MAR-RL05 (sita a Rosignano) dello studio "Monitoraggio acque marine costiere della Toscana Anno 2012" realizzato per ARPAT e i dati di questo studio nelle stazioni coincidenti (Fig. 4.11).

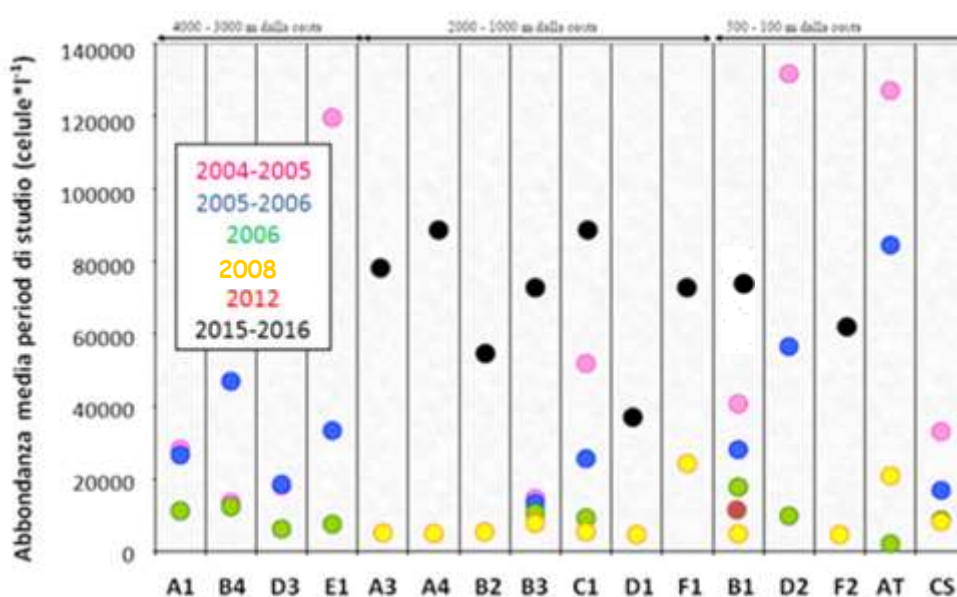
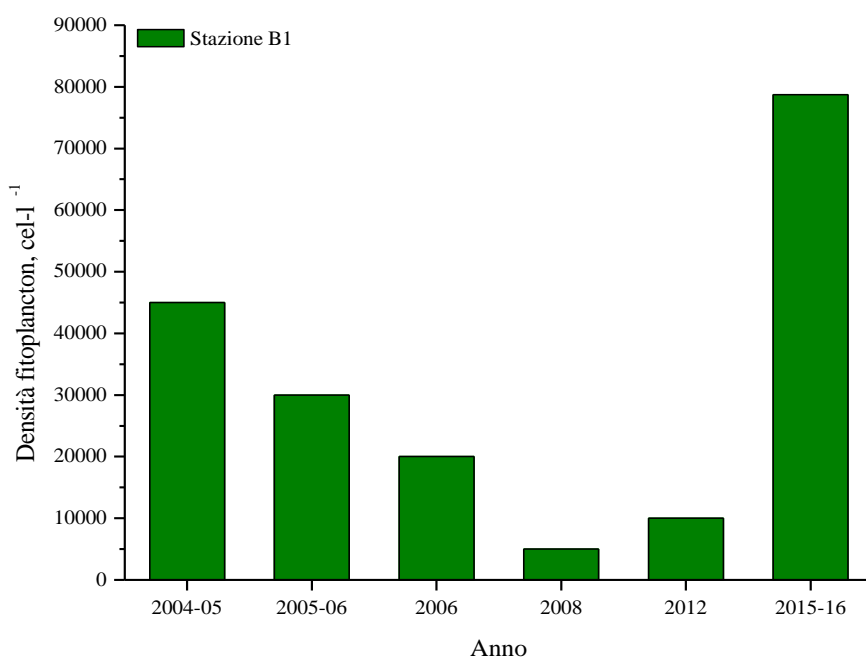


Figura 4.11: Densità (cell l<sup>-1</sup>) di fitoplancton in diversi studi e stazioni. 2004-2005 in rosa, 2005-2006 in blu, 2006 in verde, 2012 in rosso, 2015-2016 in nero. Grafico ricavato dalla relazione finale ARPAT 2008 in cui sono stati riportati i dati relativi al 2012 e 2015-2016

Come si può vedere nel grafico l'intervallo d'abbondanza varia nei diversi periodi. Nel 2004-2005 varia fra 30000 e 130000 cell l<sup>-1</sup>, nel 2005-2006 fra 10000 e 85000 cell l<sup>-1</sup> nel 2006 fra 5000 e 20000 cell l<sup>-1</sup> e nel 2008 fra 5000 e 30000 cell l<sup>-1</sup>. Con questi risultati è stata riportata una riduzione temporale della densità fitoplanctonica in tutte le stazioni durante il periodo 2004-2008 che era imputabile alla minore abbondanza dell'altro fitoplancton.

I risultati di questo anno con densità comprese fra 46992 e 90856 cell l<sup>-1</sup> (si veda Tab. 4.4 riportante le abbondanze medie) sono più elevati rispetto al 2008. Queste densità sono parzialmente influenzate dall'assenza di dati nel mese di Febbraio dove l'abbondanza dovrebbe essere bassa, però risultano comunque alti in relazione al periodo 2004-2008. A ogni modo, è confermata l'elevata influenza che la componente altro fitoplancton ha sulla abbondanza totale della comunità fitoplanctonica ma, contrariamente a quanto osservato in precedenza, l'altro fitoplancton ha contribuito ad incrementare notevolmente l'abbondanza totale del fitoplancton.

Un'analisi della stazione B1 conferma ulteriormente che non si può stabilire una tendenza di riduzione dall'abbondanza negli ultimi anni, dai dati disponibili a partire dal 2012, si osserva un sostanziale aumento delle densità fitoplanctoniche in questa (Fig. 4.12).



**Figura 4.12: Andamento della densità fitoplanctonica (cell l<sup>-1</sup>) stimato in prossimità della stazione B1**

Di contro, i risultati qui presentati mostrano differenze anche nella percentuale dei diversi gruppi fitoplancton. Le diatomee rappresentano il gruppo più importante sia nel 2008 che nel 2012. In questo studio invece il gruppo principale è quello dell'altro fitoplancton, che comunque come sottolineato anche nel rapporto ARPAT 2008, negli anni precedenti rappresentava un gruppo molto abbondante sebbene non vengano riportati dati specifici. In relazione alla variazione stagionale si continua a osservare una successione non alterata del fitoplancton con la proliferazione delle diatomee in primavera.

I risultati suggeriscono anche una certa concordanza tra le specie più abbondanti presentate nel monitoraggio ARPAT 2004-2008 e quelle rinvenute in questo studio; analogamente infatti in entrambi gli studi si è verificato un bloom di *Leptocylindrus* spp. di dinoflagellato che presenta le maggiori abbondanze è stato *Gymnodinium* spp., le Criptophyceae presentavano valori alti in estate e i cocciloforidi erano il gruppo più importante nel periodo invernale.

In relazione agli indici biotici i dati di evenness in questo studio sono simili a quelli presenti nello studio realizzato nel 2008, invece l'indice di biodiversità di Shannon-Wiener risultava un po' più basso (media 1.65 in questo studio in confronto al 2.2 circa nel 2008). Le condizioni anomale del mese di febbraio sono la causa di questa riduzione, infatti se si elimina dalla stima l'indice medio, il valore nel nostro studio risulta pari a 1.98, valore molto vicino a quello dei dati del 2008. Per stabilire se questa diminuzione è significativa ed indica una tendenza di riduzione nella biodiversità fitoplanctonica si dovrebbero realizzare serie temporali più lunghe.

---

#### 4.3.6. EQB Fitoplancton

Di seguito vengono riportati i valori di clorofilla "a" calcolati per i 5 periodi presi in esame sia su singola stazione che considerando l'intera area di campionamento (indicata in tabella come Solvay), e il valore di tale indice espresso anche come RQE.

Applicando le metriche previste per i bacini ricadenti nel macrotipo 2 ed in accordo ai criteri di classificazione del D.M. 260/2010 (Tab. 4.6), il giudizio di qualità di tale indice è risultato per in tutte le stazioni "ELEVATO".

**Tabella 4.6: EQB fitoplancton calcolato in ciascuna stazione e come valore medio dell'intera area di campionamento**

Stazione	90° percentile	esponenziale	Valore di riferimento (macrotipo 2)	RQE	Status
A1	-0.95	0.39	1.9	0.2	ELEVATO
A3	-0.73	0.48	1.9	0.3	ELEVATO
A4	-0.84	0.43	1.9	0.2	ELEVATO
B1	-0.62	0.54	1.9	0.3	ELEVATO
B2	-0.72	0.49	1.9	0.3	ELEVATO
B3	-1.02	0.36	1.9	0.2	ELEVATO
C1	-0.98	0.37	1.9	0.2	ELEVATO
C2	-0.58	0.56	1.9	0.3	ELEVATO
D1	-0.63	0.53	1.9	0.3	ELEVATO
F1	-0.87	0.42	1.9	0.2	ELEVATO
F2	-0.83	0.44	1.9	0.2	ELEVATO
N1	-0.67	0.51	1.9	0.3	ELEVATO
Solvay	-0.63	0.53	1.9	0.3	ELEVATO

#### **4.3.7. Conclusioni**

La composizione delle comunità fitoplanctonica non si è alterata per la presenza dello scarico ed è simile agli anni precedenti.

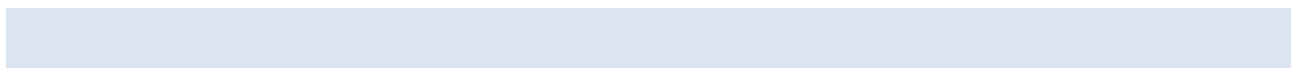
L'abbondanza di fitoplancton non risulta ridotta in prossimità dell'area di scarico, con eccezione delle diatomee nelle stazioni B1 e B2 che devono essere monitorate nel tempo. I valori più alti riportati rispetto ad alcuni valori osservati negli anni precedenti, indicano che non esiste una riduzione nel tempo dell'abbondanza fitoplanctonica totale.

La composizione della comunità fitoplanctonica è cambiata in questo periodo con una maggiore importanza dell'altro fitoplancton. Una serie temporale più ampia è necessaria per determinare se i risultati riportati in questo studio per l'anno 2016 rappresentano un evento eccezionale o invece si tratta di una trend ben definito.

La variazione stagionale del fitoplancton non risulta alterata per la presenza dello scarico.

Confermando i risultati precedenti, gli indici biotici non sono influenzati dalla presenza dello scarico. L'indice di diversità di Shannon si è ridotto rispetto all'anno 2008 però non si può stabilire una tendenza di riduzione della diversità fitoplanctonica per la mancanza di serie storiche.

I risultati dell'analisi quali-quantitativa permettono di stabilire che la comunità fitoplanctonica dell'area indagata è caratterizzata da valori di densità cellulare riconducibili alle condizioni di oligotrofia delle acque del mar Mediterraneo. Il monitoraggio effettuato non ha evidenziato effetti delle acque di scarico dell'impianto Solvay sulla comunità fitoplanctonica.



## 4.4. Risultati zooplancton

### 4.4.1. Composizione mensile dello zooplancton

#### Dicembre 2015

Dall'analisi quali-quantitativa dei campioni di Dicembre sono stati identificati un totale di 60 taxa di Copepodi, 1 di Cladoceri, e 20 di altro zooplancton. Nelle Tabelle 4.7-4.8 è riportato il dettaglio rispettivamente del numero dei taxa e le loro abbondanze relative (esprese come  $n \text{ ind m}^{-3}$ ) del mese di Dicembre 2015.

**Tabella 4.7: N° taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Dicembre 2015**

Dicembre 2015	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2	N1
Taxa Cladoceri	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Taxa Copepodi	21	21	23	10	16	34	16	22	20	17	22
Taxa altro zooplancton	12	9	10	5	4	7	9	8	10	11	6
Taxa totali	34	31	34	16	21	42	26	31	31	30	29

**Tabella 4.8: Abbondanze relative ( $N^\circ \text{ ind m}^{-3}$ ) dei taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Dicembre 2015**

Dicembre 2015	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2	N1
Cladoceri	96	188	7	50	50	71	56	10	41	63	11
Copepodi	993	1424	643	938	1780	4082	1163	1190	452	1379	1016
Altro zooplancton	268	229	214	113	310	494	294	56	78	237	84
Individui totali	1418	1865	925	1106	2150	4718	1550	1287	578	1726	1116

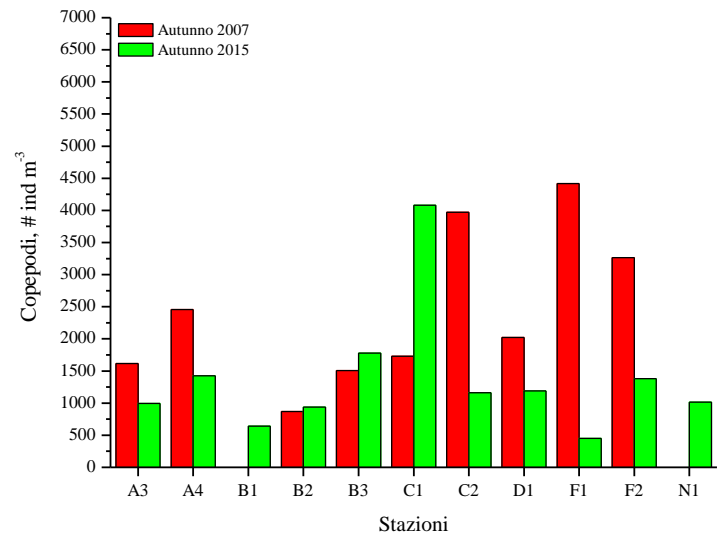
La zona a più elevata profondità (-20 m: F2, A4, B3, C2) presenta una maggiore omogeneità sia nel numero dei taxa che nell'abbondanza relativa, mentre quella a profondità compresa tra -5 e -10 m (F1, A3, B2, C1, D1, N1) presenta valori più disomogenei di entrambi i parametri, passando da una densità di 578 individui per  $\text{m}^3$  a nord dello scarico Solvay (F1) ad una di 4718  $\text{ind m}^{-3}$  a sud dello stesso (C1). Questa stessa condizione si manifesta dall'analisi dei campioni di Febbraio, nei quali però il numero di taxa e l'abbondanza relativa sono inficiati dalle cattive condizioni meteo-marine precedenti al periodo di campionamento. In entrambi i campionamenti (Dicembre e Febbraio) l'omogeneità delle stazioni F2, A4, B3, C2 potrebbe essere legata alla maggiore distanza dalla foce del fiume e/o dallo scarico dell'industria; questa tesi è avvalorata dalla presenza di un gradiente

crescente costa-largo dell'abbondanza zooplanctonica dalla foce del fiume (B1) in direzione W (B1, B2, B3). Per entrambi i campionamenti, autunnale ed invernale, risulta assente un gradiente di densità sud-nord rispetto all'area di scarico della Solvay Italia, né si evidenzia una correlazione con le concentrazioni dei solidi sospesi, contrariamente a quanto riportato nei lavori precedenti (Fig. 4.13a; ECON 2002; ARPAT 2008).

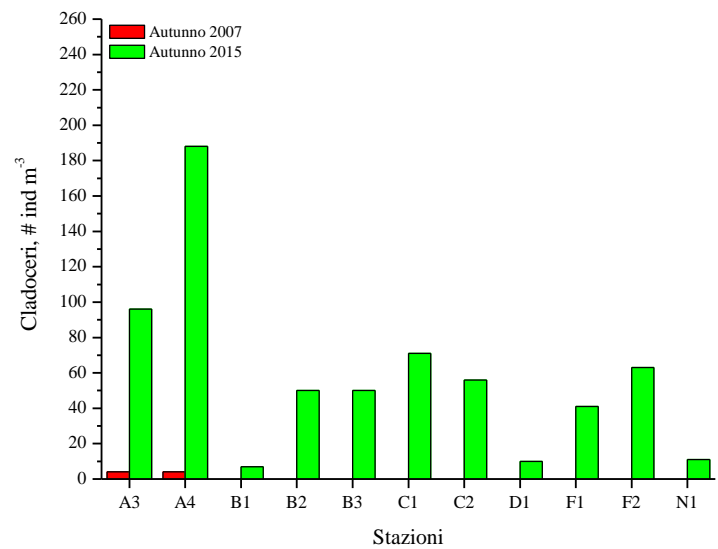
In accordo con i dati dei campionamenti autunnali dei rapporti ECON 2002 e ARPAT 2008, i Copepodi rappresentano il gruppo con la maggiore diversità tassonomica ed abbondanza, con la dominanza dei generi *Paracalanus*, *Acartia*, *Clausocalanus* ed *Oithona* sulle associazioni (Fig. 4.13a).

L'abbondanza relativa dei Cladoceri risulta piuttosto bassa rispetto a quella dei Copepodi, anche se decisamente superiore rispetto ai dati pregressi (Fig. 4.13b; ARPAT 2008), ed anche qui è rappresentata esclusivamente dalla specie *Evadne spinifera*. Come evidenziato nel 2002, (Rapporto ECON), la sua relativamente scarsa abbondanza in questo periodo dell'anno è probabilmente da imputarsi al limitato ricambio idrico delle zone costiere come quella indagata.

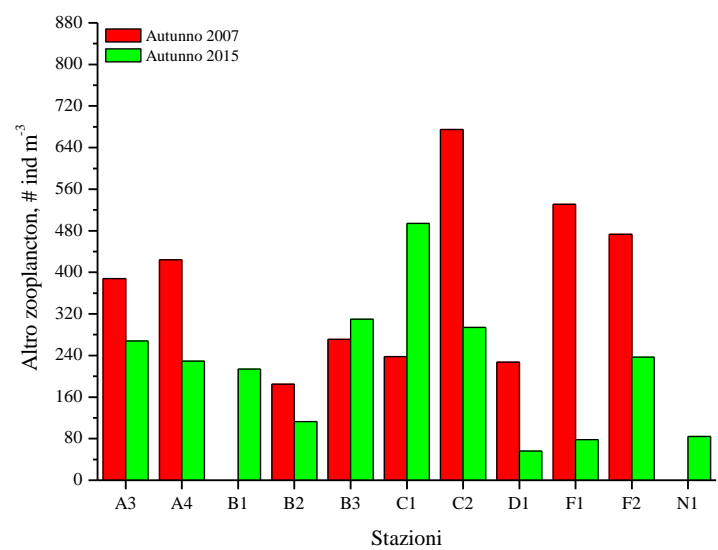
I taxa dominanti l'altro zooplancton sono le Appendicolarie, la cui abbondanza percentuale è superiore al 20% in tutte le stazioni, le larve di Briozoi, e le larve di Gasteropodi, in accordo con i dati dei campionamenti autunnali dei rapporti del rapporto ECON 2002 e ARPAT 2008 (Fig. 4.13c).



a)



b)



c)

Figura 4.13: Comparazione delle abbondanze relative di Copepodi (a), Cladoceri (b) e Altro zooplankton (c) per le 11 stazioni di campionamento tra i periodi autunnali del 2007 (dati ARPAT 2008) e del 2015

## **Febbraio 2016**

Dall'analisi quali-quantitativa dei campioni di Febbraio sono stati identificati un totale di 51 taxa di Copepodi, 2 di Cladoceri, e 16 di altro zooplankton. Nelle Tabelle 4.9-4.10 è riportato il dettaglio rispettivamente del numero dei taxa e le loro abbondanze relative (esprese come n° ind m<sup>-3</sup>) del mese di Febbraio.

**Tabella 4.9: N° taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Febbraio 2016**

<b>Febbraio 2016</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>D1</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>N1</b>
Taxa Cladoceri	0	1	1	1	2	0	1	0	0	1
Taxa Copepodi	13	11	9	16	18	10	11	11	9	21
Taxa altro zooplankton	8	6	2	6	7	8	3	2	4	7
Taxa totali	21	18	12	23	27	18	15	13	13	29

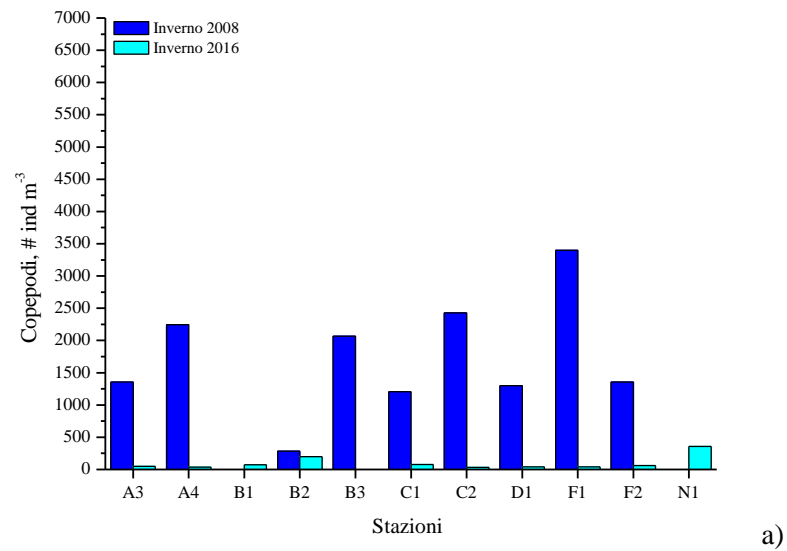
**Tabella 4.10: Abbondanze relative (N° ind m<sup>-3</sup>) dei taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Febbraio 2016**

<b>Febbraio 2016</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>D1</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>N1</b>
Cladoceri	0	4	2	8	11	0	3	0	0	6
Copepodi	49	35	73	197	76	34	39	41	59	356
Altro zooplankton	23	19	15	28	40	28	19	8	9	89
Individui totali	74	60	92	250	127	63	65	51	68	450

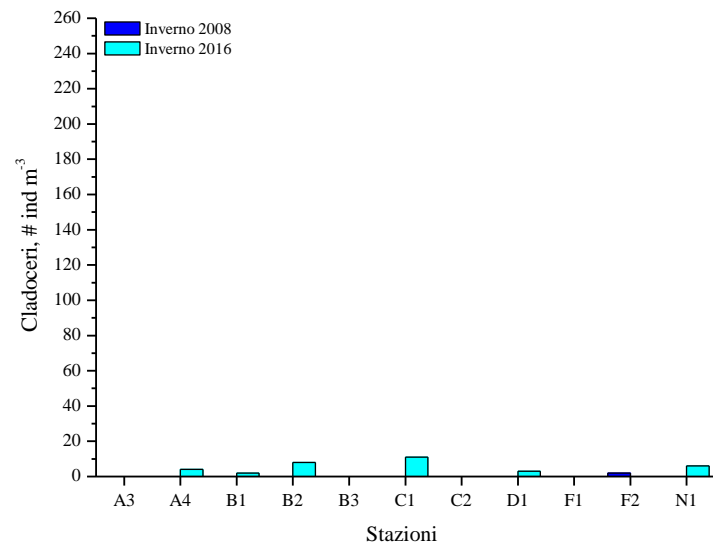
In accordo con i dati del campionamento invernale del rapporto ARPAT 2008 i Copepodi rappresentano il gruppo con la maggiore diversità tassonomica ed abbondanza, con la dominanza dei generi *Oithona* (con le specie *Oithona similis*, *Oithona nana*, *Oithona tenuis*), *Acartia*, *Paracalanus*, *Clausocalanus* sulle associazioni. Da evidenziare come i generi dominanti *Acartia* e *Clausocalanus* siano principalmente composti da forme giovanili (copepoditi). La loro abbondanza relativa però è decisamente inferiore a quella riscontrata nell'inverno 2007 (Fig. 4.14a; ARPAT 2008).

L'abbondanza relativa dei Cladoceri risulta piuttosto bassa, anche se decisamente superiore rispetto ai dati pregressi (Fig. 4.14b; ARPAT 2008), ed anche qui è rappresentata quasi esclusivamente dalla specie *Evadne spinifera*. Come evidenziato nel 2002, la sua relativamente scarsa abbondanza in questo periodo dell'anno è probabilmente da imputarsi al limitato ricambio idrico delle zone costiere come quella indagata.

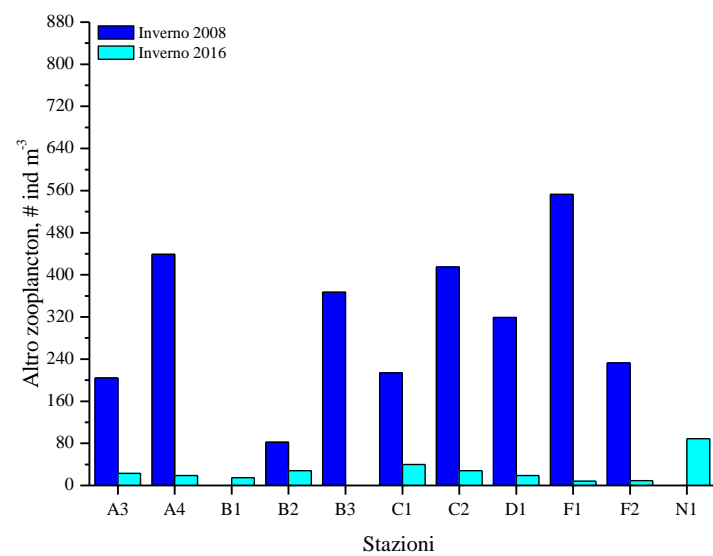
Come per il campionamento di Dicembre i taxa dominanti l'altro zooplancton sono le Appendicolarie, le larve di Briozoi, e le larve di Gasteropodi; questi ultimi dominano l'altro zooplancton, con l'ordine degli Opisthobranchi. Questi dati sono in accordo con i dati del campionamento invernale del rapporto ARPAT 2008, mentre i valori di abbondanza del 2016 risultano notevolmente più bassi rispetto a quelli del 2008 (Fig. 4.14c).



a)



b)



c)

Figura 4.14: Confronto tra le abbondanze relative di Copepodi (a), Cladoceri (b) e Altro zooplancton (c) per le 11 stazioni di campionamento nei periodi invernali 2008 (dati ARPAT 2008) e 2016

## Aprile 2016

Dall'analisi quali-quantitativa dei campioni di Aprile sono stati identificati un totale di 45 taxa di Copepodi, 1 di Cladoceri, e 13 di altro zooplancton. Nelle Tabelle 4.11-4.12 è riportato il dettaglio rispettivamente del numero dei taxa e le loro abbondanze relative (esprese come n° ind m<sup>-3</sup>) del mese di Aprile.

**Tabella 4.11: N° taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Aprile 2016**

Aprile 2016	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2	N1
Taxa Cladoceri	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0
Taxa Copepodi	13	15	13	12	17	10	16	12	19	16	11
Taxa altro zooplancton	4	6	6	5	10	3	7	6	5	6	7
Taxa totali	17	21	19	17	28	13	23	18	25	22	18

**Tabella 4.12: Abbondanze relative (n° ind m<sup>-3</sup>) dei taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Aprile 2016**

Aprile 2016	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2	N1
Cladoceri	0	0	0	0	2	0	0	0	10	0	0
Copepodi	1679	1741	153	274	389	154	2377	293	1044	623	114
Altro zooplancton	86	76	518	72	303	74	69	410	29	95	109
Individui totali	1798	1824	673	352	710	232	2469	720	1112	727	227

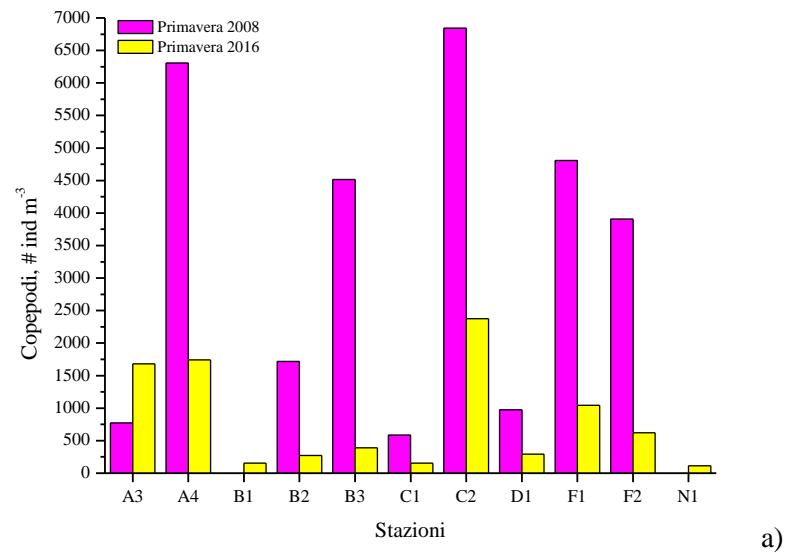
Il numero di taxa è piuttosto simile per tutte le stazioni, così come evidenziato dai dati pregressi (campionamento primaverile; ARPAT, 2008). I campioni a nord dello scarico (A3, A4, F1, F2) mostrano valori di abbondanza più elevati rispetto ai campioni prelevati a sud dello scarico, ad eccezione della stazione C2 che presenta il massimo valore di abbondanza totale di individui per m<sup>3</sup>. A parte le stazioni più lontane F2 ed N1, l'abbondanza relativa del mesozooplancton mostra un aumento dalla costa verso il largo, in accordo con i dati della campagna primaverile del Rapporto ARPAT (2008; Fig. 4.15a). Inoltre, a differenza del campionamento di Dicembre, l'abbondanza zooplanctonica diminuisce dalla foce dello scarico (B1) verso largo in direzione W (B2), per poi crescere nuovamente nella stessa direzione (B3); responsabile di questo andamento è il picco di abbondanza dell'altro zooplancton.

I Copepodi rappresentano il gruppo più abbondante, mentre sono praticamente assenti i Cladoceri, presenti solo in due siti di campionamento con la specie *Podon polyphemoides*, specie

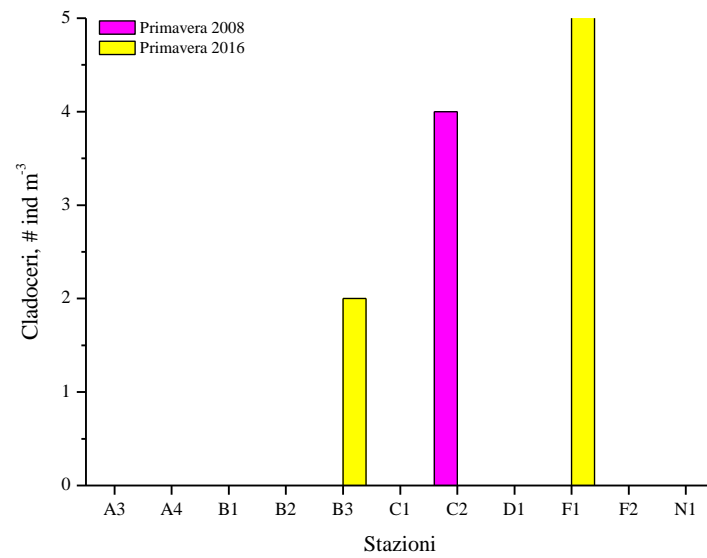
costiera tipica del periodo primaverile - autunnale. La quasi totale assenza dei Cladoceri è conforme ai dati pregressi (Fig. 4.15b; ARPAT 2008).

Tra i Copepodi il genere più abbondante continua ad essere *Paracalanus* (*P. denudatus* e *P. parvus*), seguito dal genere *Clausocalanus*, *Oithona*, *Acartia* e *Centropages* e *Isias*, questi ultimi rappresentati dalle sole specie *Centropages typicus* e *Isias clavipes*. L'aumento di taxa neritici come *C. typicus*, *I. clavipes* e *Acartia* spp. dal periodo primaverile fino a quello estivo, come evidenziato dagli studi pregressi (ARPAT, 2008) è funzione dell'aumento della componente fitoplanctonica.

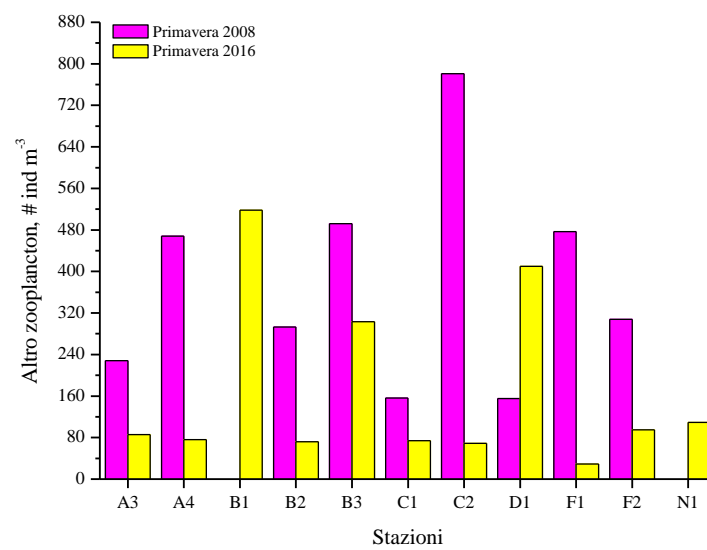
Tra i taxa dell'altro zooplancton troviamo un notevole incremento delle larve meroplanctoniche di Bivalvi nelle stazioni B1, B3 e D1, seguite da C1 e N1; questi valori mostrano la presenza di una corrente in direzione S-SW che trasporta dalla foce del fiume le larve, disperdendole con l'aumento della batimetria e della distanza dalla costa. Ai valori di dominanza dei Bivalvi seguono le Appendicolarie, i Gasteropodi e i Decapodi. I dati relativi all'altro zooplancton sono conformi con quelli della campagna primaverile 2008 (Fig. 4.15c; ARPAT, 2008).



a)



b)



c)

Figura 4.15: Confronto tra le abbondanze relative di Copepodi (a), Cladoceri (b) e Altro zooplancton (c) per le 11 stazioni di campionamento nei periodi primaverili 2008 (dati ARPAT 2008) e 2016

## Giugno 2016

Dall'analisi quali-quantitativa dei campioni di Giugno sono stati identificati un totale di 31 taxa di Copepodi, 2 di Cladoceri, e 18 di altro zooplancton. Nelle Tabelle 4.13-4.14 è riportato il dettaglio rispettivamente del numero dei taxa e le loro abbondanze relative (esprese come n ind m<sup>-3</sup>) del mese di Giugno.

**Tabella 4.13: Numero di taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Giugno 2016**

Giugno 2016	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2	N1
Taxa Cladoceri	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Taxa Copepodi	11	6	8	14	10	9	12	7	14	11	9
Taxa altro zooplancton	11	9	9	8	14	8	7	10	8	12	5
Taxa totali	23	16	19	24	25	18	20	28	23	24	15

**Tabella 4.14: Abbondanze relative (n° ind m<sup>-3</sup>) dei taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Giugno 2016**

Giugno 2016	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2	N1
Cladoceri	21	23	15	41	221	3	33	17	14	7	8
Copepodi	200	65	46	383	433	37	281	36	173	93	52
Altro zooplancton	529	373	171	210	805	429	214	160	51	747	64
Individui totali	757	462	233	662	1459	471	528	214	237	850	128

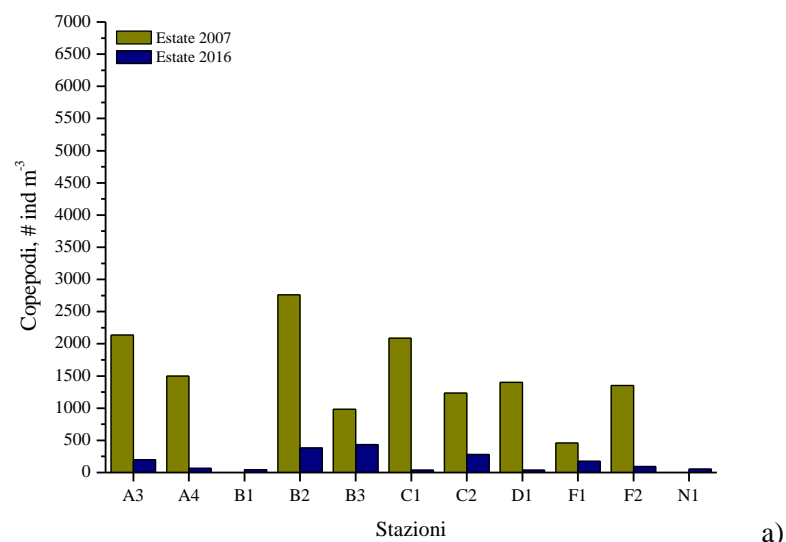
Contrariamente a quanto evidenziato dalle campagne di Giugno 2001 e Settembre 2000 (ECON 2002), l'abbondanza totale mesozoplanctonica così come il numero dei taxa di Giugno 2016 risulta inferiore a quella che si osserva nel campionamento autunnale di Dicembre 2015. I valori di abbondanza relativa aumentano, seppur non sensibilmente, dallo scarico Solvay Italia verso il largo, nelle 3 direzioni (N: B1, A3, F1; W: B1, B2, B3; SW: B1, C1, C2), con il maggiore incremento in direzione W, così come si è già evidenziato nei campionamenti dei mesi precedenti (Dicembre, Febbraio ed Aprile ad esclusione del gruppo di Bivalvi). Al contrario, il numero di taxa risulta piuttosto omogeneo tra le diverse stazioni.

L'altro zooplancton risulta il raggruppamento più abbondante a discapito dei Copepodi, dei quali i generi dominanti sono *Paracalanus* (con *P. denudatus*, *P. nanus* e *P. parvus*), *Clausocalanus* (principalmente con *Clausocalanus arcuicornis* e *C.s mastigophorus*), *Centropages* (*Centropages typicus* e *C. ponticus*) e *Acartia* (*A. clausi*) (Fig. 4.16a). Come evidenziato dal Rapporto ECON 2002, l'abbondanza di questi taxa tipici di ambiente neritico è funzione della loro maggiore capacità di adattamento all'aumento della temperatura e la diminuzione dell'idrodinamismo, che hanno il

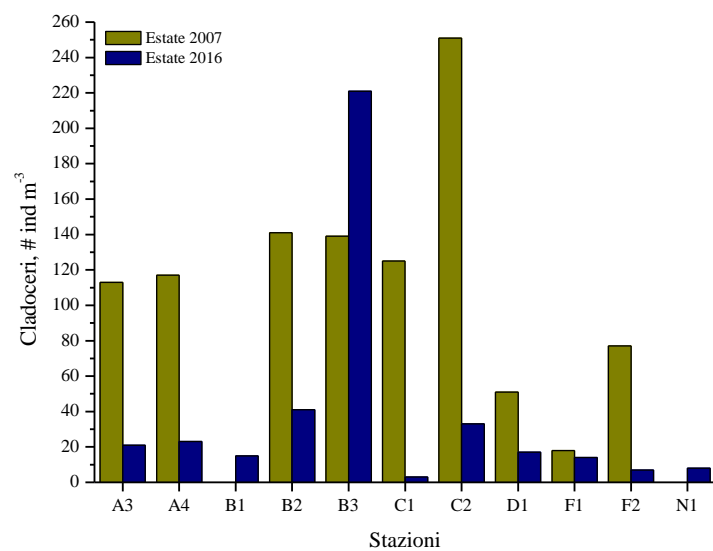
loro culmine nel periodo estivo, oltre che ad un notevole aumento dell'abbondanza fitoplanctonica. I taxa che dominano l'altro zooplancton sono quasi tutti meroplanctonici: le larve di Gasteropodi rappresentano il taxon nettamente più abbondante, immediatamente seguito dai Foraminiferi (Globothalamea), rappresentati dalla singola specie *Neoconorbina concinna*, seguiti a loro volta dalle larve di Bivalvi e dalle uova di Pesci. L'unico taxon oloplanctonico abbondantemente rappresentato è quello delle Appendicolarie.

I Cladoceri, che presentano un'abbondanza rilevante, sono principalmente rappresentati dalla specie *E. spinifera* e, in alcuni siti e con abbondanze minori, da *P. avirostris*. (Fig. 4.16b).

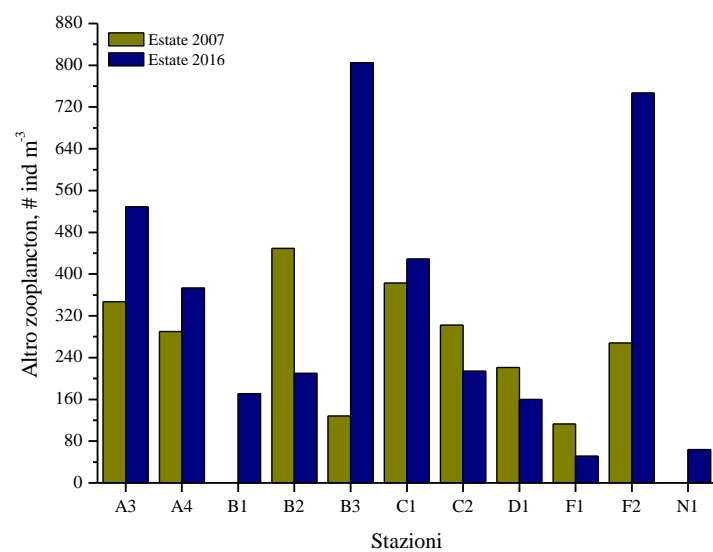
I dati relativi ai Cladoceri e all'Altro zooplancton (Figg. 4.16b,c), così come quelli relativi alla composizione dei Copepodi (Fig. 4.16a), risultano conformi ai dati relativi agli studi pregressi (ECON 2002; ARPAT 2008).



a)



b)



c)

**Figura 4.16: Confronto tra le abbondanze relative di Copepodi (a), Cladoceri (b) e Altro zooplancton (c) per le 11 stazioni di campionamento nei periodi estivi 2007 (dati ARPAT 2008) e 2 di inizio estate 2016**

## Agosto 2016

Dall'analisi quali-quantitativa dei campioni di Agosto sono stati identificati un totale di 42 taxa di Copepodi, 4 di Cladoceri, e 17 di altro zooplancton. Nelle Tabelle 4.15 e 4.16 è riportato il dettaglio rispettivamente del numero dei taxa e le loro abbondanze relative (esprese come n ind m<sup>-3</sup>) del mese di Agosto.

**Tabella 4.15: Numero di taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Agosto 2016**

Agosto 2016	A3	A4	B2	B3	C1	C2	F1	N1
Taxa Cladoceri	2	4	3	4	3	4	3	2
Taxa Copepodi	12	14	9	14	14	21	18	18
Taxa altro zooplancton	8	7	2	9	4	7	6	8
Taxa totali	22	25	14	27	21	32	27	28

**Tabella 4.16: Abbondanze relative (n° ind m<sup>-3</sup>) dei taxa classificati per i 3 raggruppamenti e per l'intero campione, negli 11 siti di campionamento durante il periodo di Agosto 2016**

Agosto 2016	A3	A4	B2	B3	C1	C2	F1	N1
Cladoceri	247	6767	588	4467	3625	3211	2150	329
Copepodi	600	7533	563	7000	4925	5333	3375	1047
Altro Zooplancton	347	1000	100	800	450	1100	400	141
Individui totali	1200	15333	1263	12333	9100	9678	5925	1518

Come nel mese di Giugno, i valori totali di abbondanza aumentano dallo scarico Solvay Italia verso il largo, nelle 3 direzioni (N: A3, A4; W: B2, B3; SW: C1, C2), con il maggiore incremento in direzione W, così come si è stato già evidenziato nei campionamenti dei mesi precedenti (Dicembre, Febbraio ed Aprile ad esclusione del gruppo di Bivalvi) e NW. Anche il numero di taxa segue questo incremento.

I Copepodi tonano ad essere il gruppo maggiormente rappresentato (54%), subito seguito dai Cladoceri (33%). Tra i Copepodi, pochi generi dominano le associazioni dell'intera area: il più abbondantemente rappresentato in tutti i siti di campionamento è il genere *Paracalanus* (con *P. parvus*, *P. denudatus*, e *P. nanus*) seguito dai generi *Acartia* (*A. clausi*, *A. longiremis*), *Centropages* (*Centropages ponticus* e *C. typicus*, con numerose forme giovanili-copepoditi), e dalla singola specie *Isias clavipes*. Seguono i generi *Oithona* (*Oithona setigera*), *Temora* (quasi esclusivamente forme giovanili-copepoditi) ed *Oncaea* (*Oncaea curta* e *O. media*).

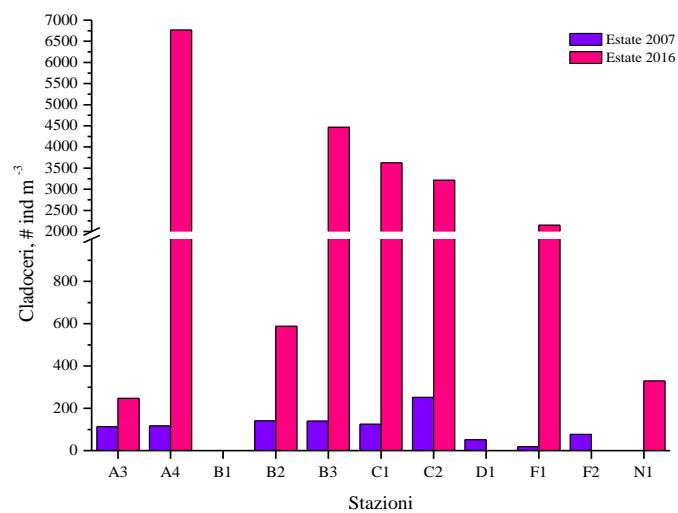
Come già detto per le associazioni del mese di Giugno e come precedentemente evidenziato dal

Rapporto ECON 2002, l'abbondanza di questi taxa di ambiente neritico è funzione della loro maggiore capacità di adattamento all'aumento della temperatura e la diminuzione

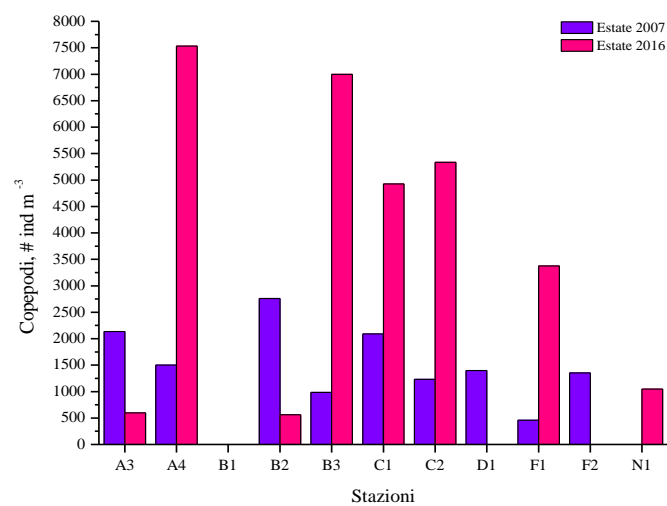
Dalla comparazione con i dati del 2007 (ARPAT 2008) l'abbondanza totale dei Copepodi rilevata tra i diversi siti nel mese di Agosto risulta più elevata, ad eccezione dei siti A3 e B2 (Fig. 4.17b): Condizioni di maggiore abbondanza di individui e minore diversità di specie (taxa Copepodi) evidenziano solitamente condizioni ambientali non ottimali in cui specie opportuniste prendono il sopravvento.

L'elevata abbondanza dei Cladoceri è ripartita all'interno di 4 specie, tra le quali domina *P. avirostris*, seguita da *Evadne tergestina*. L'abbondanza di questo gruppo risulta, per tutti i siti di campionamento, nettamente superiore a quella riscontrata nell'estate 2007 (Fig. 4.17a), probabilmente in relazione alle differenti temperature delle acque superficiali costiere tra le due annate.

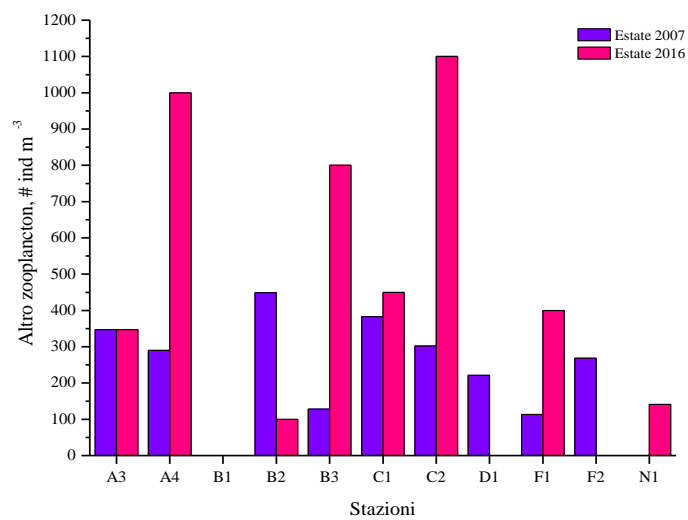
Quanto detto riguardo la comparazione tra le abbondanze ed il numero di taxa dei Copepodi degli anni 2007 e 2016 si ripete anche per l'altro zooplancton (Fig. 4.17c). I taxa maggiormente rappresentati sono le Appendicolarie, le larve di Gasteropodi, ed i Foraminiferi.



a)



b)



c)

**Figura 4.17: Confronto tra le abbondanze relative di Copepodi (a), Cladoceri (b) e Altro zooplancton (c) per le 11 stazioni di campionamento nei periodi estivi 2007 (dati ARPAT 2008) e 2016 (Agosto)**

#### 4.4.2. Analisi delle Abbondanze Relative

Lo zooplancton è stato analizzato da un punto di vista quali-quantitativo. Dai campioni prelevati nei mesi di Dicembre 2015 e Febbraio, Aprile e Giugno 2016 sono state individuate complessivamente 5 specie di Cladoceri, 64 specie di Copepodi e 24 ulteriori classi di organismi mesozooplantonici, classificati complessivamente come altro zooplancton.

Di seguito sono riportati i grafici delle abbondanze totali e relative (esprese come n ind. m<sup>-3</sup>) dei diversi gruppi (Copepodi, Cladoceri, altro zooplancton).

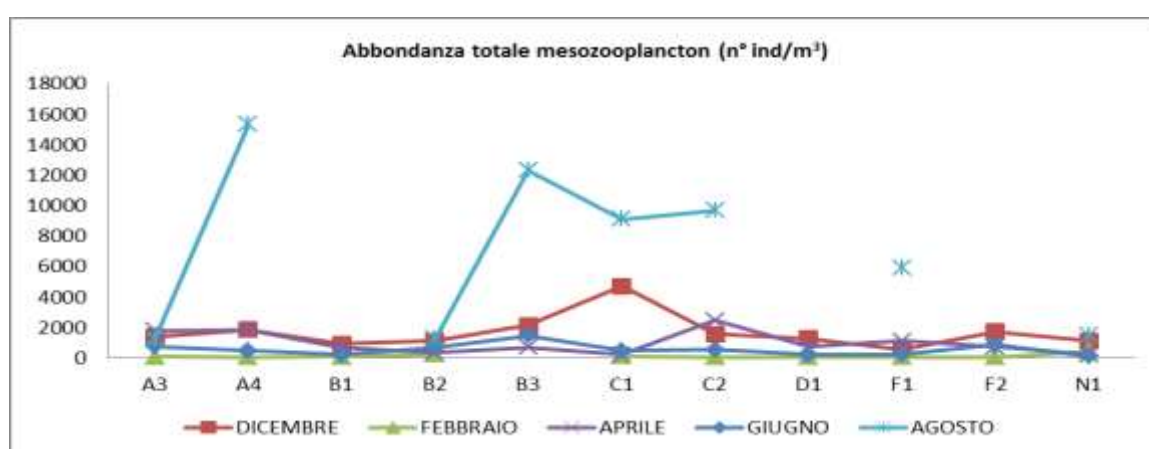


Figura 4.18: Abbondanza totale del mesozooplankton, espressa come numero di individui m<sup>-3</sup>, nelle diverse stagioni per ciascun sito di campionamento

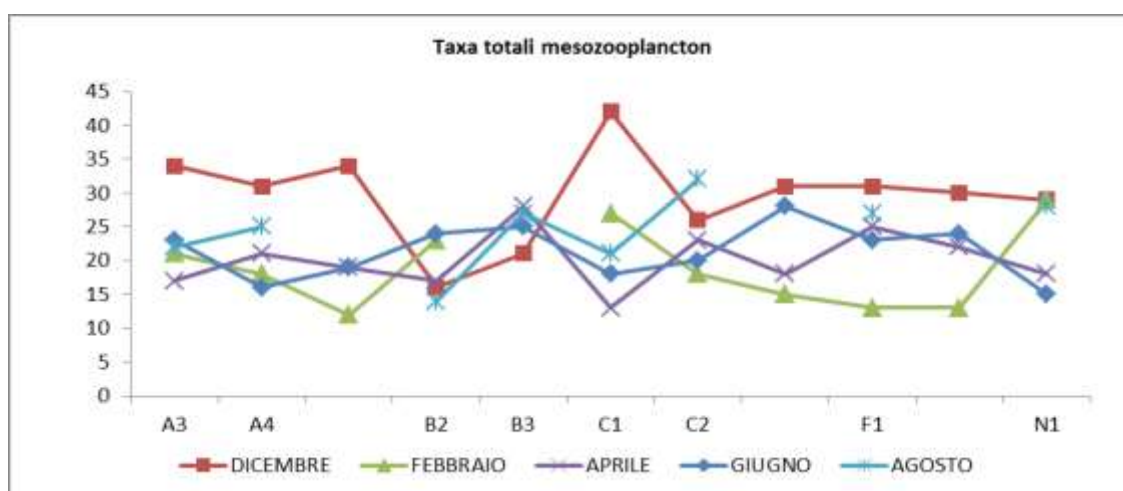
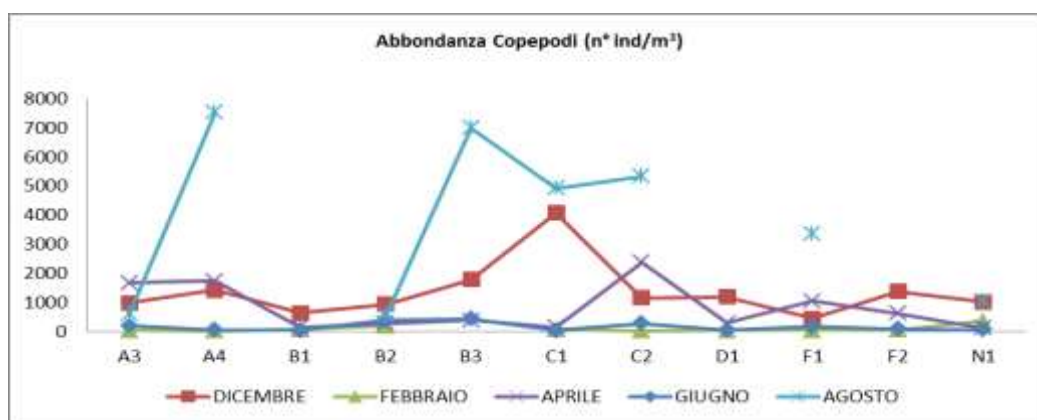


Figura 4.19: Diversità del mesozooplankton, espressa come numero di taxa di Cladoceri, Copepodi ed altro zooplancton, nelle diverse stagioni per ciascun sito di campionamento

Dall'analisi dell'abbondanza totale (Fig. 4.18) si evidenzia come i campioni con una maggiore densità di individui siano quelli del mese di Agosto, seguiti da quelli del mese di Dicembre e successivamente, in quasi tutti i siti di campionamento, da quelli del mese di Aprile.

La maggiore abbondanza di campioni nel mese di Agosto è probabilmente dovuta alla stagionalità, con un aumento delle risorse disponibili e delle temperature. La bassissima densità ritrovata a Febbraio è anch'essa inficiata dalla stagionalità e di conseguenza dalle condizioni meteo-marine. Rappresenta comunque un indice di stress ambientale.

Come detto precedentemente, la maggiore abbondanza mesozooplanctonica del mese di Agosto rispetto agli altri periodi non trova riscontro nel confronto della diversità tassonomica tra i diversi periodi di campionamento (Fig. 4.19). Questa osservazione verrà articolata maggiormente più avanti tramite gli indici di diversità. Poiché i Copepodi sono il gruppo più rappresentativo dello zooplancton, la loro abbondanza relativa (Fig. 4.20) rispecchia i valori riscontrati già per l'intero mesozooplancton, ad eccezione del campionamento di Giugno, in cui la minore abbondanza rappresenta, insieme alla bassa densità di tutto lo zooplancton, un indice di stress ambientale.



**Figura 4.20:** Abbondanza totale dei Copepodi, espressa come  $n \text{ ind m}^{-3}$ , nelle diverse stagioni per ciascun sito di campionamento

Anche per i Cladoceri la maggiore abbondanza è presente nel campionamento di Agosto, con un enorme divario numerico rispetto agli altri periodi di campionamento (Figg. 4.21-4.22). Come già detto, questa abbondanza estiva, cui seguono i valori rilevati nel mese di Dicembre e quelli del mese di Giugno, è conforme alla stagionalità del gruppo mesozooplanctonico.

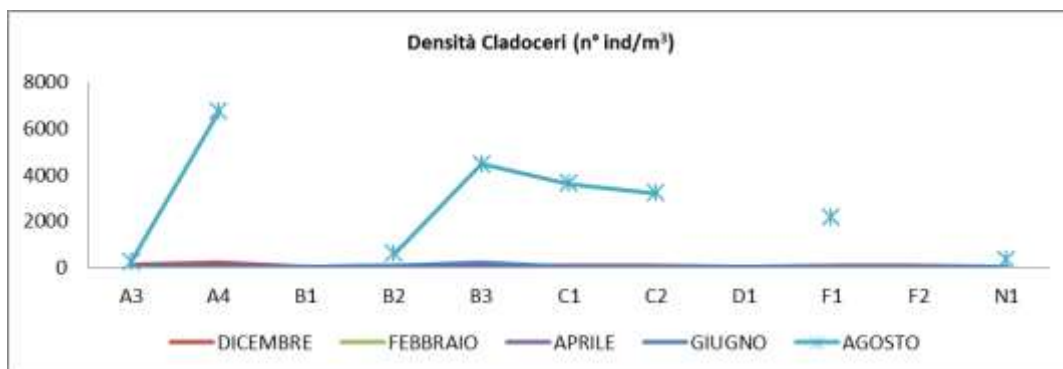


Figura 4.21: Abbondanza totale dei Cladoceri, espressa come  $n \text{ ind m}^{-3}$ , nelle diverse stagioni, per ciascun sito di campionamento

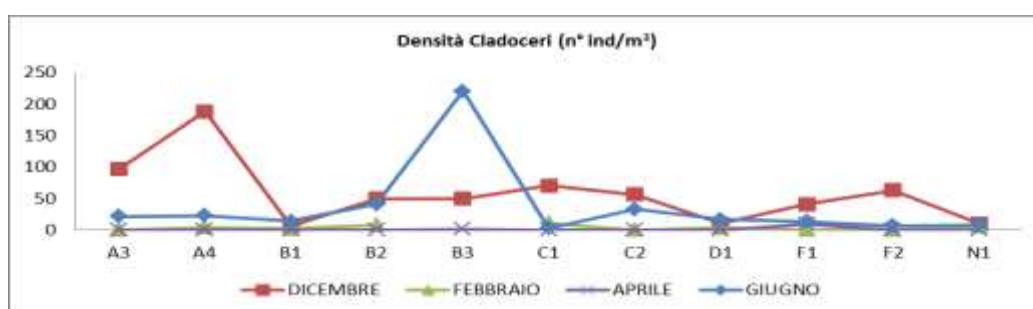
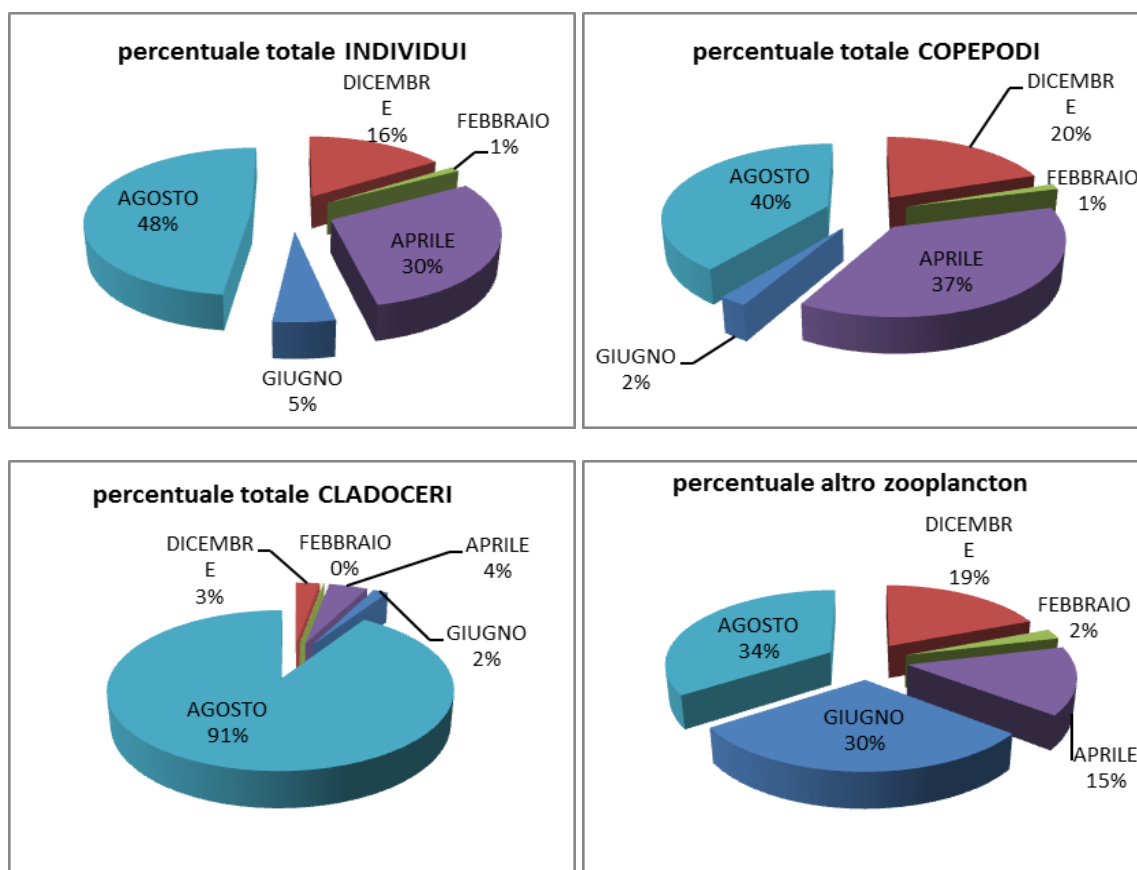


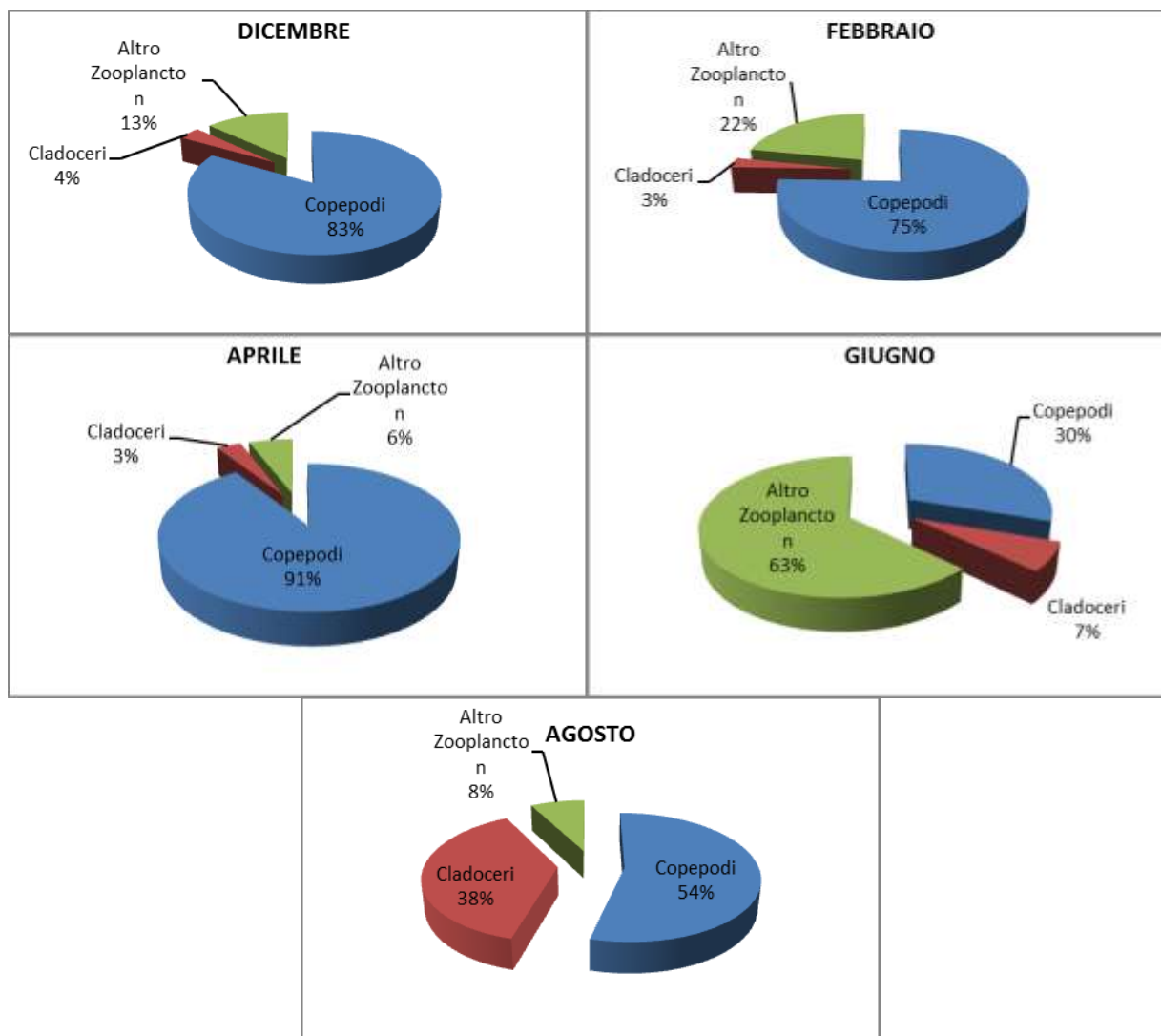
Figura 4.22: Abbondanza totale dei Cladoceri, espressa come  $n \text{ ind m}^{-3}$ , nelle diverse stagioni ad eccezione di quella prettamente estiva (Agosto 2016), per ciascun sito di campionamento

Dall'analisi delle abbondanze relative ai periodi di campionamento dei 3 raggruppamenti e del loro insieme, si evidenzia come l'abbondanza dei Copepodi rispecchi quella della totalità del comparto analizzato; segue l'abbondanza dell'altro zooplancton, che presenta una maggiore percentuale nel mese di Giugno, e in ultimo quella dei Cladoceri, che si differenzia dagli altri 2 raggruppamenti per il picco di abbondanza del mese di Agosto (Fig. 4.23).



**Figura 4.23: Abbondanze percentuali relative ai periodi di campionamento dei 3 raggruppamenti e del loro insieme**

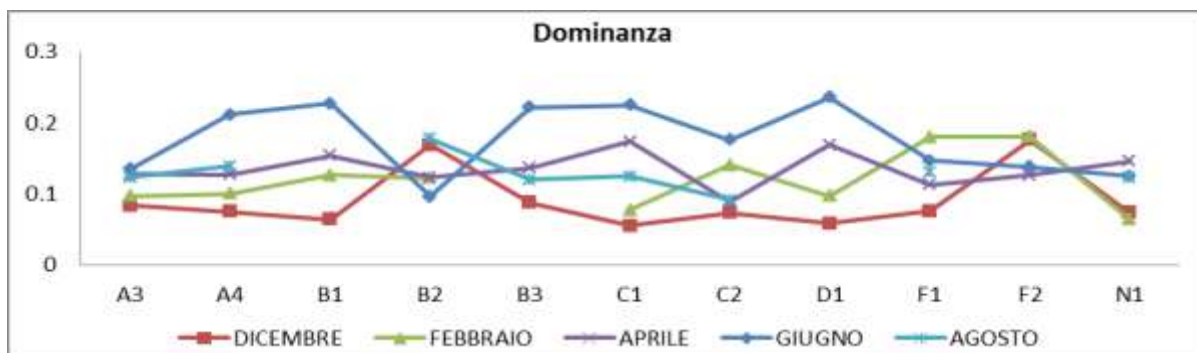
Dall'analisi delle abbondanze relative ai 3 raggruppamenti mesozooplanktonici nei 5 periodi di campionamento (Fig. 4.24), si vede come i Copepodi siano il gruppo maggiormente rappresentativo dello zooplankton ad eccezione del mese di Giugno. I grafici evidenziano l'effetto prioritario stagionale sulla distribuzione percentuale delle abbondanze nei tre differenti raggruppamenti zooplanktonici: nei periodi più freddi (autunno, inverno ed inizio primavera) i Copepodi dominano sull'associazione totale costiera analizzata; nel periodo tardo primaverile domina l'altro zooplankton, come effetto della riproduzione di numerosi organismi marini olo- e meroplanctonici, dell'aumento delle temperature e del fitoplancton; nel periodo estivo i Copepodi aumentano nuovamente la loro percentuale, e si assiste a notevole aumento dei Cladoceri, effetto dell'aumento della temperatura e della diminuzione dell'idrodinamismo.



**Figura 4.24: Abbondanze percentuali relative ai 3 raggruppamenti mesozooplanctonici nei 5 periodi di campionamento**

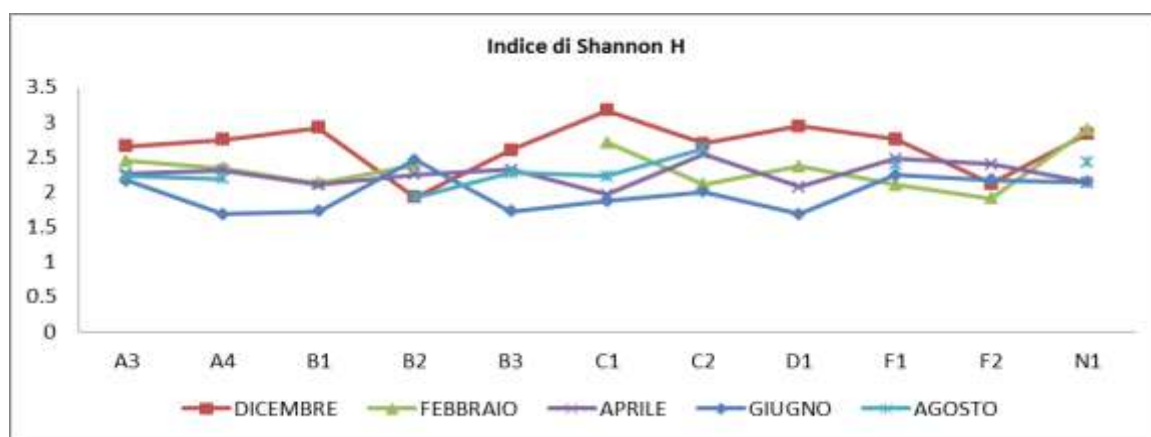
#### **4.4.3. Analisi degli Indici di Diversità**

L'analisi degli indici di Diversità è stata effettuata esclusivamente sui Copepodi, in quanto il gruppo "altro zooplancton" non è stato classificato oltre il livello di ordine, e questo comporterebbe un errore statistico e concettuale nella determinazione degli indici stessi.



**Figura 4.25: Indice di Dominanza. Comparazione tra i diversi periodi di campionamento negli 11 siti di indagine**

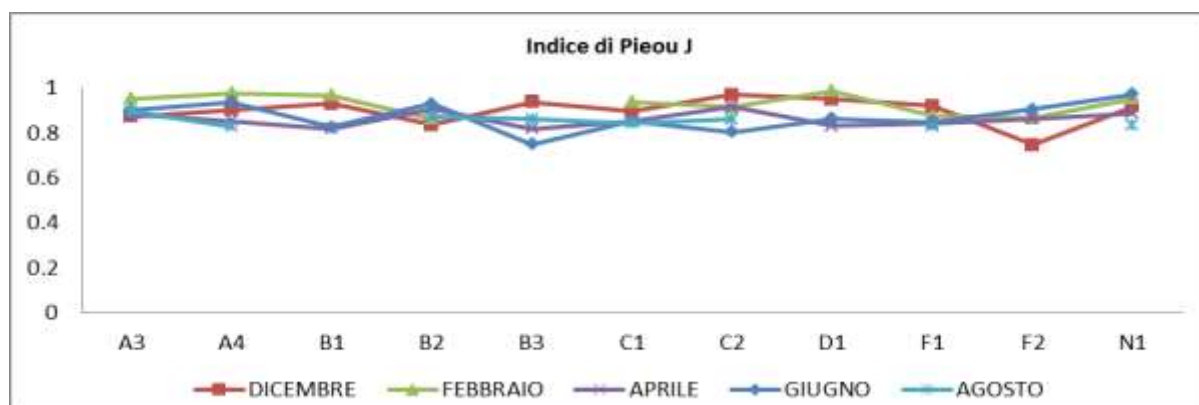
La maggiore dominanza di una specie all'interno dei campioni si ha nel campionamento di Giugno, mentre la minore dominanza si ha nel mese di Dicembre (Fig. 4.25). Valori più elevati di Dominanza di poche specie su tutta l'associazione evidenziano una minore qualità ambientale, poichè poche specie riescono a occupare maggiori porzioni di areale, consumando quindi la maggior parte delle risorse. Questa condizione può essere alimentata o innescata da naturali condizioni ambientali, ma in questo caso, considerando Giugno come periodo di passaggio tra la primavera e l'estate, sembra più verosimile un'ipotesi di impatto antropico.



**Figura 4.26: Indice di Diversità biologica di Shannon-Wiener(H'). Comparazione tra i diversi periodi di campionamento negli 11 siti di indagine**

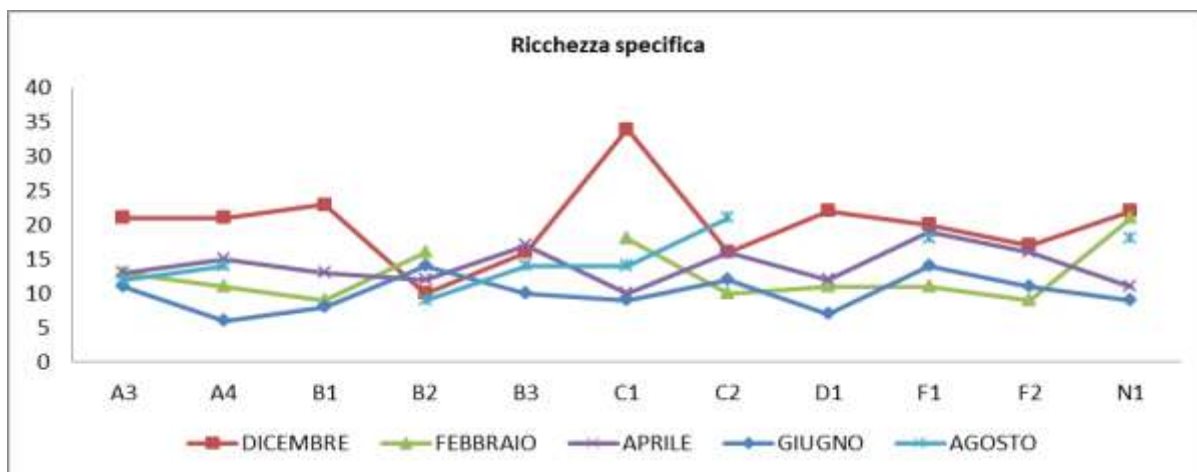
L'indice di Shannon H' indica la biodiversità dei campioni, e può variare da 0 (biodiversità nulla) a infinito (biodiversità massima): i più alti valori si osservano a Dicembre, dove solo la stazione B2 presenta un valore H' inferiore a 2, mentre a Giugno la maggior parte dei siti di campionamento

riporta valori inferiori a 2.  $H'$  si mantiene comunque al di sopra di 1.5 in tutti i siti di campionamento delle diverse stagioni studiate, evidenziando condizioni ambientali piuttosto omogenee (Fig. 4.26).



**Figura 4.27: Indice di Equitabilità di Pielou (J). Comparazione tra i diversi periodi di campionamento negli 11 siti di indagine**

L'indice di Pielou evidenzia l'equa ripartizione degli individui all'interno delle specie: valori prossimi allo 0 evidenziano la dominanza assoluta di una unica specie, mentre valori prossimi a 1 evidenziano una uguale ripartizione degli individui tra le specie. I maggiori valori si hanno nei mesi di Dicembre e Febbraio, ma per quest'ultimo, sono assolutamente stati inficiati dallo scarso numero di individui, per cui il dato risulta poco esplicativo. I valori risultano omogenei tra i diversi siti di campionamento. Generalmente gli individui sono distribuiti piuttosto uniformemente tra le specie (Fig. 4.27).



**Figura 4.28: Indice di Ricchezza Specifica. Comparazione tra i diversi periodi di campionamento negli 11 siti di indagine**

La Ricchezza specifica, infine, compara il numero di specie (taxa più in generale) tra i diversi campioni: ad una maggiore ricchezza specifica corrisponde, generalmente ed in relazione al numero di individui, una migliore qualità ambientale. I valori di ricchezza specifica sono più alti nei campioni di Dicembre che negli altri periodi di campionamento, anche se risultano complessivamente piuttosto omogenei. La minore ricchezza specifica si riscontra nel periodo di Giugno (Fig. 4.28).

#### **4.4.4. Confronto con i dati pregressi relativi alle acque della fascia costiera toscana**

L'elevata percentuale dei Copepodi relativamente al popolamento zooplanctonico nei periodi più freddi (autunno, inverno ed inizio primavera), così come l'aumento dei Cladoceri nel periodo estivo, trovano riscontro nei dati relativi alle acque dell'Alto Tirreno (ECON 2002; ARPAT 2005-2006). Dall'analisi dei dati del 2005-2006 emergono valori medi di abbondanza di Copepodi nel periodo primaverile notevolmente più elevati (intorno ai 6000 ind/m<sup>3</sup>) rispetto ai valori medi primaverili raccolti in questa campagna (circa 1400 ind/m<sup>3</sup>). Come evidenziato dagli studi effettuati precedentemente lungo la costa toscana (ECON 2002; ARPAT 2005-2006), i generi *Paracalanus* e *Acartia* ed *Oithona* sono abbondanti tutto l'anno, e la loro composizione specifica nelle acque superficiali analizzate rispecchia in linea generale, la composizione delle acque costiere tirreniche, nei diversi periodi dell'anno.

Per quanto riguarda i Cladoceri, anche nel triennio 2001-2004 e nel biennio 2005-2006, oltre che

nel 2008, i valori più elevati si riscontrano nel periodo estivo, con i picchi di abbondanza nei mesi più caldi (ECON 2002; ARPAT 2005-2006; 2008). Il valore medio di abbondanza di Cladoceri relativo ad Agosto 2016 (2600 ind/m<sup>3</sup> circa) risulta essere il più alto riscontrato dal 2001. Inoltre, dal 2001 ad oggi, le specie totali di Cladoceri rinvenute sono *P. avirostris*, *E. spinifera*, *E. tergestina*, *P. intermedius* e *P. polyphemoides*.

Anche l'altro zooplancton analizzato in questo lavoro mostra congruenze con i dati pregressi, ed in particolare un repentino aumento primaverile nel 2016, qui manifestatosi con la dominanza dell'altro zooplancton sugli altri gruppi in Giugno 2016 (Fig. 4.24), in entrambi i casi dovuto all'aumento delle larve di Bivalvi (ARPAT, 2005-2006).

---

#### 4.4.5. Conclusioni

Dal numero di campionamenti effettuati da Dicembre 2015 ad Agosto 2016 non è possibile descrivere con precisione le fluttuazioni zooplanctoniche nell'arco dell'anno, ma è possibile descrivere l'immagine delle variazioni stagionali in relazione alle condizioni ambientali di campionamento.

In generale, i dati ottenuti sono congrui con quelli relativi ai campionamenti pregressi (ARPAT 2008). I valori medi di abbondanza dello zooplancton totale e dei 3 gruppi considerati (espressi come n ind m<sup>-3</sup>) sono congrui con quelli evidenziati dagli studi pregressi non evidenziando sensibili variazioni ambientali del sito (ARPAT 2008; ECON 2002).

La principale componente zooplanctonica è rappresentata dal gruppo tassonomico dei Copepodi, sottoclasse del Phylum Artropoda, Subphylum Crustacea, con elevate abbondanza e distribuzione temporale e spaziale.

I Copepodi campionati nell'area antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano rispecchiano generalmente, in termini di composizione ed abbondanza relativa, i dati pregressi registrati nelle acque costiere Toscane (Rapporto ARPAT, 2006; 2008). Tutte le specie rinvenute nei campionamenti, sono ascrivibili a 4 ordini che rappresentano i 4 maggiori raggruppamenti di copepodi: *Cyclopoida*, rappresentato principalmente dal genere *Oithona*; *Calanoida*, il gruppo più ampio e maggiormente rappresentato, dominato dai generi *Acartia*, *Paracalanus* e *Clausocalanus*, tipici delle acque costiere; *Poecilostomatoida*, principalmente rappresentato dai generi *Corycaeus* e *Oncaea*; Harpacticoda, rappresentati principalmente dal genere *Euterpina*.

Come evidenziato dagli studi pregressi (ECON 2002), l'abbondanza e dominanza dei Copepodi sugli altri gruppi zooplanctonici nella stazione di campionamento inferiore ai -5 m (B1) è probabilmente dovuta all'elevata turbolenza delle acque in quel punto che rimescolano il sedimento superficiale, favorendo la proliferazione di specie mistivore a spese di quelle erbivore.

I Cladoceri rappresentano il secondo gruppo più abbondante dello zooplancton, in particolar modo nei periodi estivi (da Giugno a Dicembre) e lungo la fascia costiera; in accordo con il Report ECON 2002, la loro distribuzione spaziale e abbondanza risulta dettata dalle condizioni ecologiche ambientali.

Infine, dall'analisi condotte sulle abbondanze e sugli indici di diversità, si può concludere che:

- a) le variazioni tra i siti di campionamento all'interno di una stessa stagione risultano principalmente correlate alle naturali variazioni stagionali del sito stesso;
- b) le variazioni tra i diversi periodi di campionamento risultano poco significative; le particolari condizioni della stazione B2 evidenziate numerose volte all'interno dell'analisi mesozooplanctonica, meritano un ulteriore approfondimento.

Inoltre gli indici di diversità e le abbondanze relative dei diversi comparti mesozooplanctonici evidenziano una migliore qualità ambientale nel periodo di Dicembre, ed una sua leggera diminuzione negli altri periodi di campionamento; in relazione alle naturali condizioni ambientali legate all'alternanza stagionale.



## 5. ANALISI DEI SEDIMENTI E DEI POPOLAMENTI BENTONICI MACROBENTONICI

### 5.1. Attività di campionamento dei sedimenti per analisi granulometriche e del macrozoobenthos

Durante la prima campagna Solvay, una parte del lavoro svolto in mare ha previsto campionamenti di sedimento superficiale per la determinazione delle caratteristiche granulometriche, il contenuto d'acqua, il peso specifico (Fig. 5.1). I prelievi sono stati effettuati, su un totale di 14 stazioni, in 6 delle quali (A1, B3, B4, D3, R104, R192) è stato effettuato anche il campionamento per l'analisi del macrobenthos (Fig. 5.2).

Le attività di campionamento sono state condotte sull'imbarcazione "L. Sanzo" con l'ausilio di una benna Van Veen di 18 l. Aliquote di circa 0.5 litri di sedimento sono state prelevate per l'analisi granulometrica e per la determinazione del peso specifico e del contenuto d'acqua e sono state conservate rispettivamente a  $T=4^{\circ}\text{C}$  e  $T=-20^{\circ}\text{C}$ .

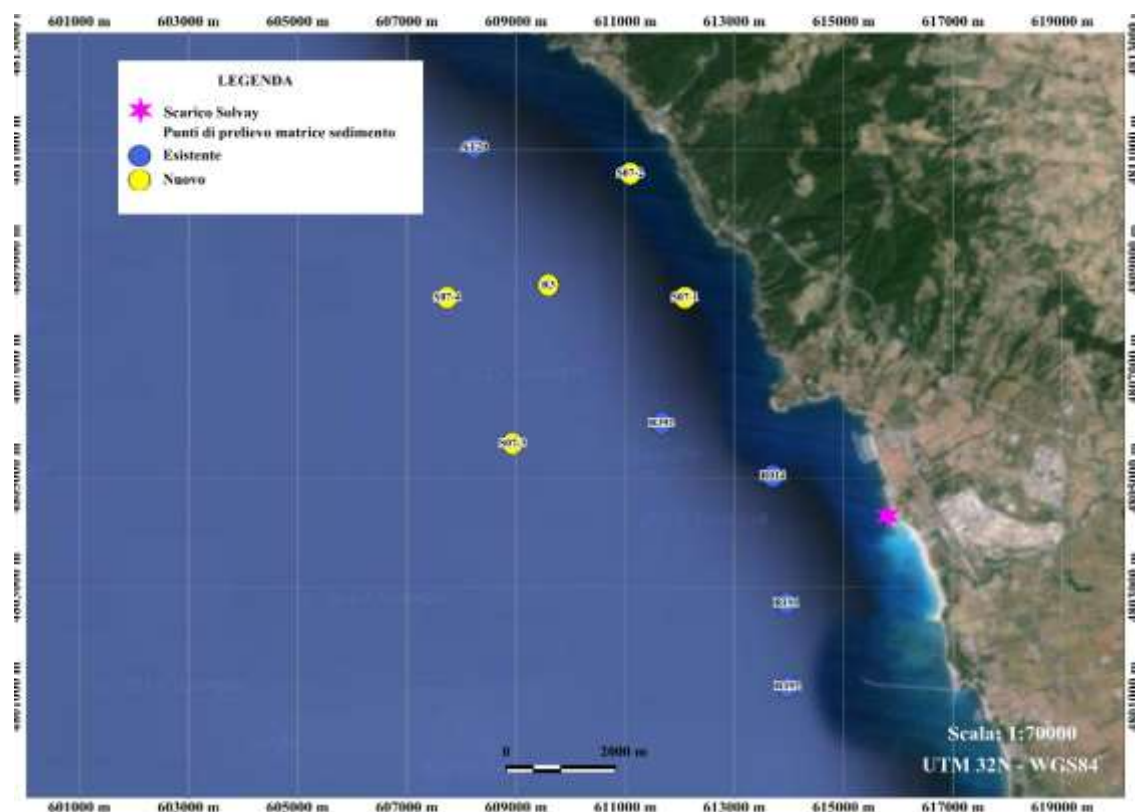
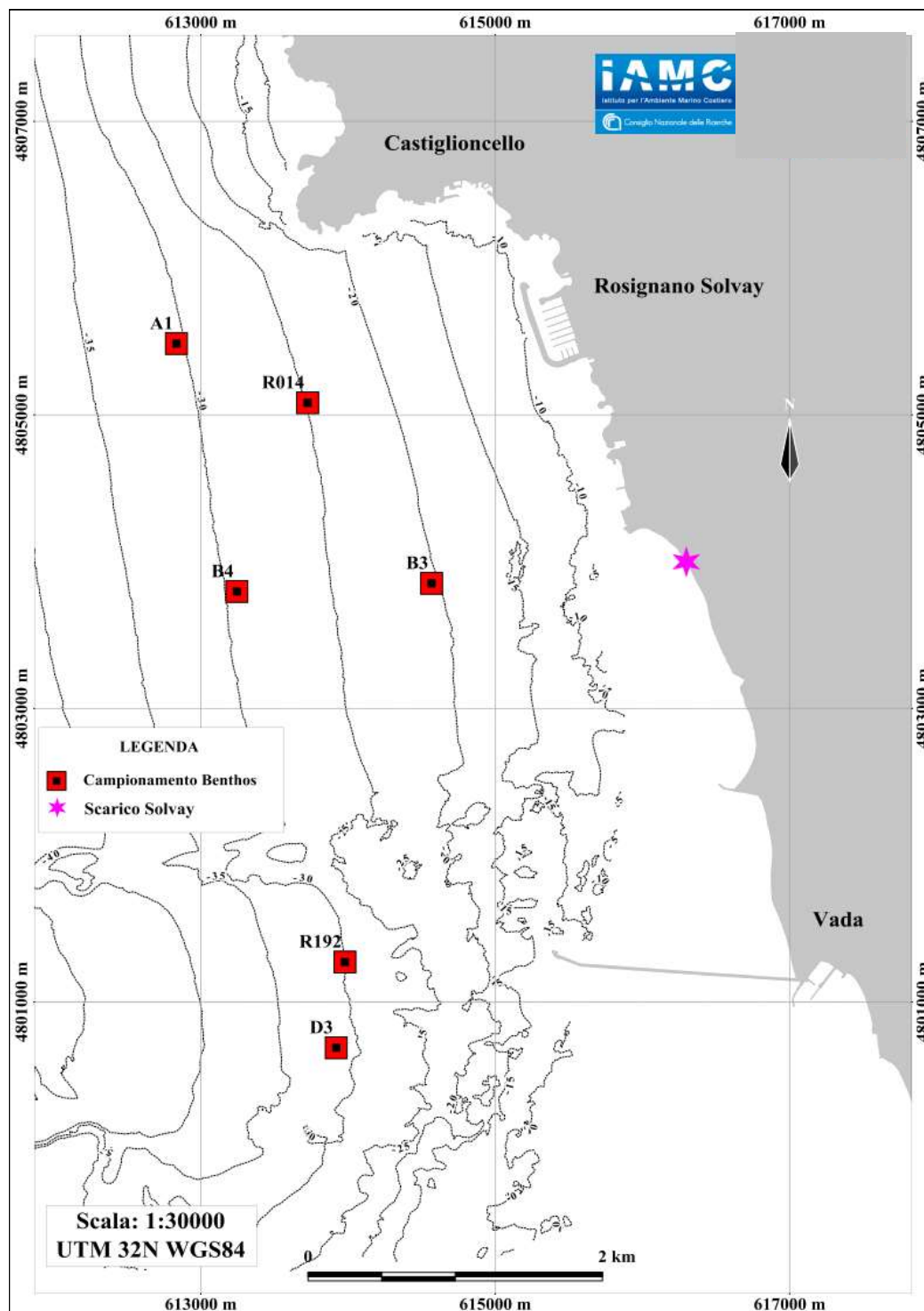


Figura 5.1: Stazioni di campionamento della matrice sedimento



**Figura 5.2: Stazioni di campionamento del macrozoobenthos**

Nelle stazioni di campionamento per il macrozoobenthos sono state effettuate n. 3 repliche, ciascuna delle quali è stata setacciata a 0.5 mm. Il materiale trattenuto, contenente lo zoobenthos, è stato conservato in bottiglie in PVC in una soluzione di acqua ed alcool al 70% (Fig. 5.3-5.4).



Figura 5.3: Dettaglio di un campione raccolto con la benna




Figura 5.4: Dettaglio di un campione di sedimento pronto per essere setacciato


Per ogni recupero della benna è stata redatta una scheda di campionamento (riportate di seguito) con i dati inerenti la posizione del punto di campionamento e la descrizione macroscopica del sedimento (caratteristiche fisiche, colore, odore, coesività, presenza di resti vegetali o frammenti conchigliari, presenza di stratificazione, eventuali variazioni cromatiche e/o dimensionali), eseguita lungo tutto il profilo del materiale recuperato e supportata da reportage fotografico.

### SCHEDE DI CAMPIONAMENTO


SOLVAY_ DICEMBRE 2015	
A1	
<b>DATA</b> 07/12/2015	
<b>ORA</b> 12.45	
<b>Prof.</b> 28.7	
<b>Tessitura/Stratigrafia</b>	Fango a minima componente sabbiosa. Leggera stratificazione, strato superiore meno coeso e di colore bruno, strato inferiore molto coeso e compatto di colore grigio (presenti strie scure)
<b>Colore</b>	Grigio
<b>Origine</b>	Terrigena
<b>Coesività</b>	Elevata
<b>Consistenza</b>	Compatto
<b>Presenza di macrofite</b>	Assenti
<b>Presenza di gallerie</b>	Assenti
<b>Odore di H<sub>2</sub>S</b>	Spiccato
<b>NOTE</b>	-

SOLVAY_ DICEMBRE 2015	
B3	
DATA 07/12/2015	
ORA 11.35	
Prof. 19.3	
<b>Tessitura/ Stratigrafia</b>	Sabbiosa con modesta componente limosa. Nessuna stratificazione, strato superiore di colore bruno, strato inferiore leggermente coeso e compatto di colore grigio
<b>Colore</b>	Grigio
<b>Origine</b>	Terrigena
<b>Coesività</b>	bassa
<b>Consistenza</b>	Mediamente compatto
<b>Presenza di macrofite</b>	Assenti
<b>Presenza di gallerie</b>	Assenti
<b>Odore di H<sub>2</sub>S</b>	Leggero
<b>NOTE</b>	-

SOLVAY_ DICEMBRE 2015	
B4	
DATA 07/12/2015	
ORA 11.55	
Prof. 28.5	
Tessitura/ Stratigrafia	Fango a minima componente sabbiosa. Leggera stratificazione, strato superiore meno coeso e di colore bruno, strato inferiore molto coeso e compatto di colore grigio (presenti strie scure)
Colore	Grigio
Origine	Terrigena
Coesività	Elevata
Consistenza	Compatto
Presenza di macrofite	Assenti
Presenza di gallerie	Assenti
Odore di H <sub>2</sub> S	Spiccato
NOTE	-

SOLVAY_ DICEMBRE 2015	
D3	
DATA 06/12/2015	
ORA 16.00	
Prof. 31	
Tessitura/ Stratigrafia	Fango a moderata componente sabbiosa (strato superficiale). Leggera stratificazione, strato superiore meno coeso e di colore bruno, strato inferiore molto coeso e compatto di colore grigio (presenti strie scure), presenza di resti conchigliari e frammenti organogeni (origine terrigena)
Colore	Grigio - Bruno
Origine	Terrigena - Organogena
Coesività	Elevata
Consistenza	Compatto
Presenza di macrofite	Assenti
Presenza di gallerie	Assenti
Odore di H <sub>2</sub> S	Presente
NOTE	-

SOLVAY_ DICEMBRE 2015	
R192	
DATA 07/12/2015	
ORA 16.00	
Prof. 31	
<b>Tessitura/ Stratigrafia</b>	Fango a minima componente sabbiosa. Leggera stratificazione, strato superiore meno coeso e di colore bruno, strato inferiore molto coeso e compatto di colore grigio (presenti strie scure)
<b>Colore</b>	Grigio
<b>Origine</b>	Terrigena
<b>Coesività</b>	Elevata
<b>Consistenza</b>	Compatto
<b>Presenza di macrofite</b>	Assenti
<b>Presenza di gallerie</b>	Assenti
<b>Odore di H<sub>2</sub>S</b>	Spiccato
<b>NOTE</b>	-

SOLVAY_ DICEMBRE 2015	
R014	
DATA 07/12/2015	
ORA 16.00	
Prof. 31	
<b>Tessitura/ Stratigrafia</b>	Sabbiosa con modesta componente limosa. Nessuna stratificazione, strato superiore di colore bruno, strato inferiore leggermente coeso e compatto di colore grigio (presenti strie scure)
<b>Colore</b>	Grigio
<b>Origine</b>	Terrigena
<b>Coesività</b>	bassa
<b>Consistenza</b>	Mediamente compatto
<b>Presenza di macrofite</b>	Assenti
<b>Presenza di gallerie</b>	Assenti
<b>Odore di H<sub>2</sub>S</b>	Leggero
<b>NOTE</b>	-

## 5.2. Analisi granulometrica

### 5.2.1. Classificazione granulometrica, determinazione dello $\Phi$ medio e del grado di classazione dei sedimenti.

Una volta in laboratorio, le analisi sono state destinate alla caratterizzazione del sedimento e delle sue componenti; in particolare i campioni sono stati trattati al fine di determinarne la granulometria, il  $\Phi$  medio e il grado di classazione.

### 5.2.2. Risultati della Classificazione granulometrica, determinazione dello $\Phi$ medio e del grado di classazione dei sedimenti analisi granulometriche

L'analisi granulometrica dei singoli campioni ha permesso di ottenere i valori dei percentili, essenziali per ricavare, mediante il metodo grafico, i parametri statistici di Folk & Ward (*mean size* e *sorting*) e le percentuali di Sabbia, Silt e Argilla presenti in ogni singolo campione (Tabella 5.1; Figg. 5.5-5.7). I campioni sono stati suddivisi in classi granulometriche secondo la scala di Udden – Wentworth (1922), i cui limiti di classe sono stati espressi in phi ( $\phi = -\log_2$  del diametro dei granuli espresso in mm), secondo la scala proposta da Krumbein (1934).

La distinzione delle principali classi dimensionali (Sabbia, Silt e Argilla) è stata utilizzata per la classificazione dei sedimenti secondo il diagramma triangolare di Shepard (1954) (Fig. 5.8). Su un totale di 14 campioni, 11 appartengono alla classe dimensionale del Silt (D3, R3, A1, Ro14, R192, R191, B4, R392, So7-3, So7-4 e AT20) e presentano un diametro medio compreso tra 8.608  $\Phi$  (2.563  $\mu\text{m}$ ) e 4.733  $\Phi$  (37.000  $\mu\text{m}$ ); 3 appartengono alla classe dimensionale delle Sabbie (B3, So7-1 e So 7-2) e presentano un diametro medio compreso tra 3.399  $\Phi$  (95.770  $\mu\text{m}$ ) e -0.406  $\Phi$  (1325.3  $\mu\text{m}$ ).

I campioni So7-1 e So7-2 sono discretamente classati, indice di un ambiente a media energia, dove, la presenza di moderate correnti di fondo consentono un discreto selezionamento dei sedimenti.

I rimanenti campioni risultano essere scarsissimamente e non classati (estremamente assortiti), indice di un ambiente a scarsa energia, dove, la mancanza di correnti di fondo non consentirebbero il selezionamento dei sedimenti.

In fine, come si evince dalla Tabella 5.1 e dal diagramma triangolare di Shepard (Fig. 5.8), risulta che: 7 campioni (D3, R3, A1, R192, B4, R392 e AT20) ricadono nel campo del silt argilloso; 3 campioni (R191, So7-3 e So7-4) ricadono nel campo dell'argilla siltosa; 3 campioni (B3, S07-1 e

So7-2) ricadono nel campo delle sabbie e il campione Ro14 ricade nel campo della sabbia siltosa.

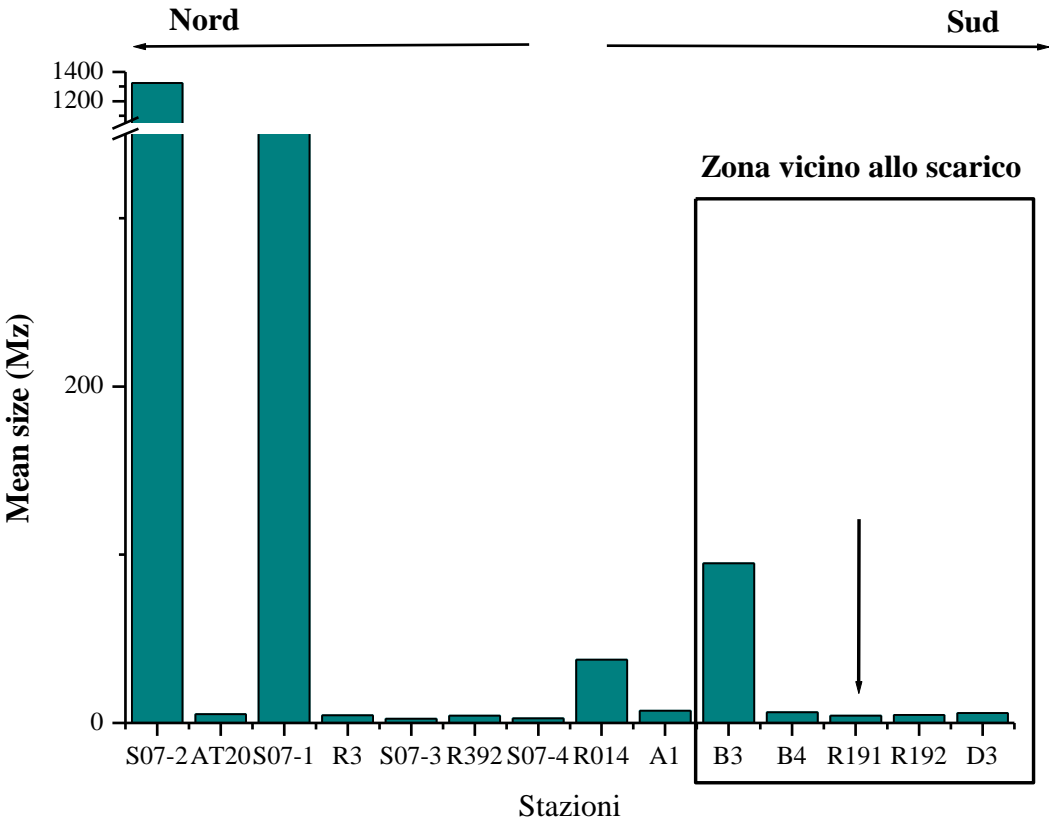


Figura 5.5: Mean size dei campioni analizzati

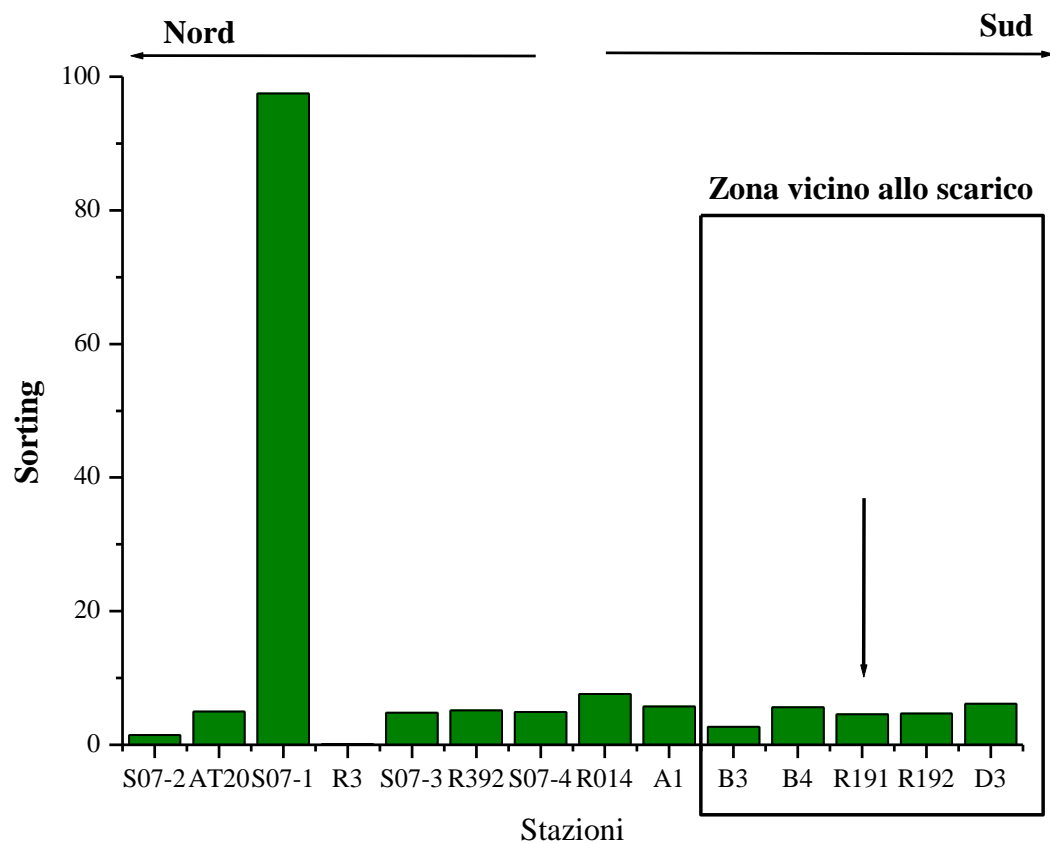


Figura 5.6: Sorting dei campioni analizzati

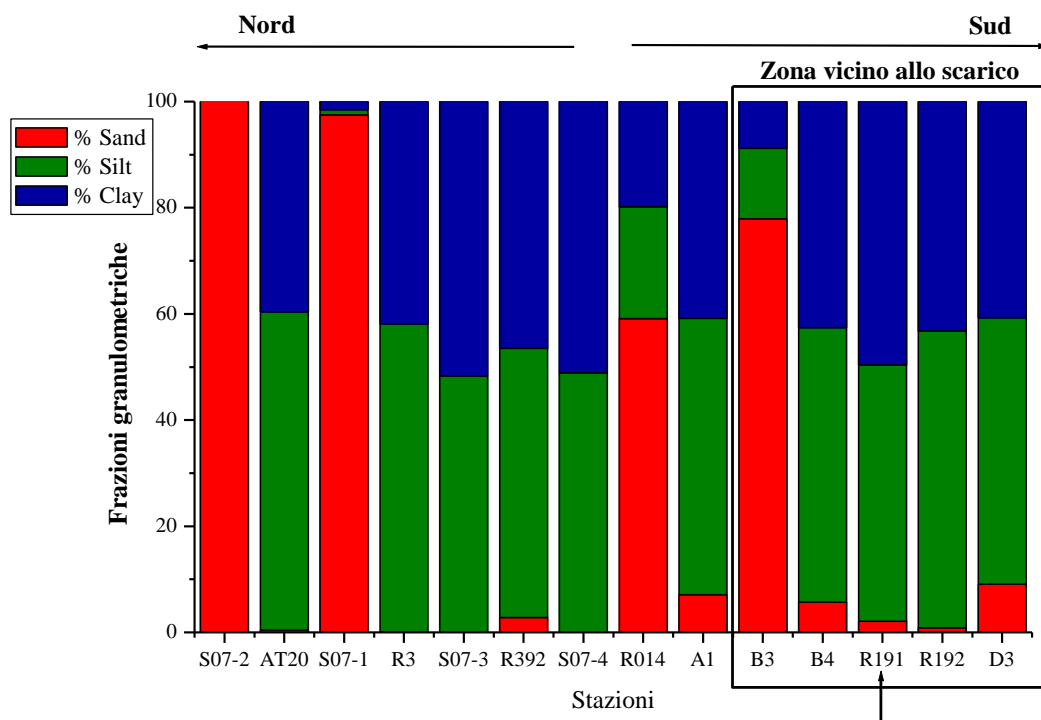


Figura 5.7: Composizione granulometrica dei campioni analizzati

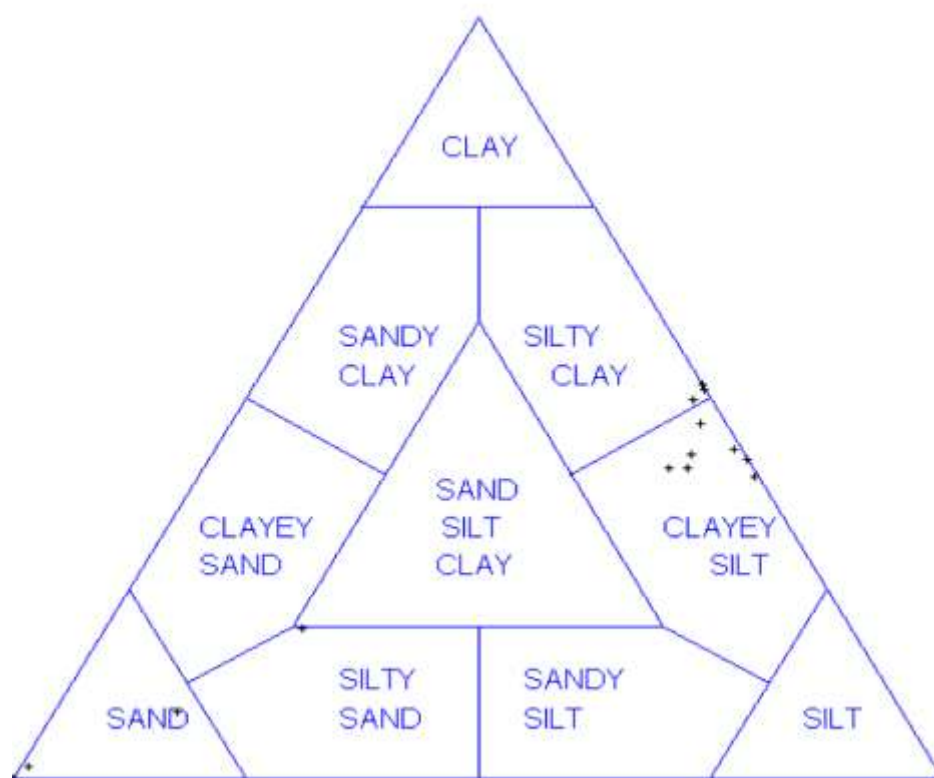


Figura 5.8: Ubicazione dei campioni analizzati nel diagramma triangolare di Shepard (1954)

**Tabella 5.1: Composizione granulometrica e parametri statistici di Folk & Ward**

Sample	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Mean size (Mz)		Sorting ( $\sigma$ )		Distrib. Mode	Shepard class	Description	
				Geom. $\mu\text{m}$	Log. $\phi$	Geom. $\mu\text{m}$	Log. $\phi$			Wentworth class	Sorting
<b>D3</b>	9.1	50.2	40.7	5.973	7.387	6.162	2.623	Polymodal	Clayey Silt	Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>B3</b>	77.9	13.3	8.8	94.770	3.399	2.670	1.417	Unimodal	Sand	Very Fine Sand	Poorly Sorted
<b>R3</b>	0.1	58.0	41.9	4.620	7.758	4.804	2.264	Bimodal	Clayey Silt	Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>A1</b>	7.1	52.1	40.8	7.276	7.103	5.756	2.525	Trimodal	Clayey Silt	Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>R014</b>	59.1	21.1	19.8	37.600	4.733	7.600	2.926	Trimodal	Silty Sand	Very Coarse Silt	Very Poorly Sorted
<b>R192</b>	0.9	55.9	43.2	4.677	7.740	4.668	2.223	Bimodal	Clayey Silt	Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>R191</b>	2.1	48.3	49.6	4.350	7.845	4.567	2.191	Trimodal	Silty Clay	Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>B4</b>	5.7	51.7	42.6	6.302	7.310	5.599	2.485	Trimodal	Clayey Silt	Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>R392</b>	2.8	50.7	46.6	4.328	7.852	5.170	2.370	Bimodal	Clayey Silt	Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>S07-1</b>	97.5	1.0	1.5	426.600	1.229	1.645	0.718	Unimodal	Sand	Medium Sand	Moderately Sorted
<b>S07-2</b>	100	0.0	0.0	1325.300	-0.406	1.482	0.568	Unimodal	Sand	Very Coarse Sand	Moderately Well Sorted
<b>S07-3</b>	0.0	48.3	51.7	2.563	8.608	4.816	2.268	Bimodal	Silty Clay	Very Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>S07-4</b>	0.0	48.9	51.1	2.617	8.578	4.916	2.297	Bimodal	Silty Clay	Very Fine Silt	Very Poorly Sorted
<b>AT20</b>	0.4	60.0	39.6	5.311	7.557	4.993	2.320	Trimodal	Clayey Silt	Fine Silt	Very Poorly Sorted

## 5.3. Analisi macrozoobenthos

### 5.3.1. *Sorting e determinazione tassonomica (molluschi, policheti, crostacei, echinodermi)*

Per quanto concerne la caratterizzazione del macrozoobenthos, i campioni sono stati dapprima sottoposti ad una fase di *sorting* allo stereo-microscopio per la suddivisione nei vari raggruppamenti (Molluschi, Policheti, Crostacei ed Echinodermi), sui quali successivamente è stata condotta la determinazione tassonomica al livello più basso possibile. Questo consentirà di calcolare gli indici di diversità e di abbondanza relativa e l'EQB e l'indice M-AMBI in accordo al DM 260/2010.

### 5.3.2. *Analisi dei principali indici di diversità dei popolamenti bentonici ed indicatori (AMBI, M-AMBI ed EQR)*

Il calcolo dei classici indici di diversità biologica (diversità di Shannon,  $H'$  e numero di specie,  $S$ ) tramite analisi multivariata di classificazione (Clarke & Warwick, 1994) (PRIMER v.6) ha permesso di osservare i principali trend e pattern di diversità macrobentonica lungo l'area di indagine. In sezione 5.3.4 sono riportati i valori dell'indice di Shannon-Wiener  $H'$  indicatore del grado di complessità delle biocenosi studiate, e di diversità specifica  $S$  compreso tra 0 e, teoricamente,  $+\infty$  che tiene conto sia del numero di specie presenti che del modo in cui gli individui sono distribuiti fra le diverse specie. Maggiore è il valore dell'indice di diversità specifica, maggiore è la biodiversità.

Per ottenere l'EQB (Elemento di Qualità Biologica) macroinvertebrati bentonici è stato applicato l'Indice M-AMBI come previsto nel DM 260/2010, un indice multivariato che deriva da un'evoluzione dell'AMBI integrato con l'Indice di diversità di Shannon-Wiener ed il numero di specie ( $S$ ). In aggiunta i risultati ottenuti dal calcolo dell'indice AMBI (*A Marine Biotic Index*) e dall'EQR (EQR - *Ecological Quality Ratio*) verranno riportati ad integrazione del quadro di indicatori ambientali. Tutti gli indici di qualità ambientale (EQR, AMBI e M-AMBI) sono stati calcolati tramite il software sviluppato da AZTI-Tecnalia sviluppato *ad-hoc* per lo studio della qualità degli *assemblages* di macroinvertebrati (<http://ambi.azti.es/> nella versione più recente V. 5.0). La modalità di calcolo dell'M-AMBI ha previsto l'elaborazione delle suddette 3 componenti con tecniche di analisi statistica multivariata. Il valore dell'M-AMBI che può variare tra 0 ed 1 e corrisponde al Rapporto di Qualità Ecologica (RQE) è stato calcolato e riportato per ciascun sito di campionamento.

### 5.3.3. *Analisi dei principali popolamenti macrobentonici di fondo mobile e principali biocenosi bentoniche.*

I campionamenti sono stati effettuati nei 6 siti di prelievo R192, A4, D3, R014, B3. Le stazioni oggetto di studio sono situate nella fascia batimetrica dei 20 m e dei 30 m.

Lo studio delle comunità macrozoobentoniche, ha permesso di identificare 1632 individui appartenenti a Policheti (N = 1067), Molluschi (N = 318), Crostacei (N = 197, Isopodi, Decapodi, Anisopodi, Anfipodi,) Echinodermi (38) e Sipunculidi (N = 12). I campionamenti effettuati su fondo mobile al fine di caratterizzare i principali popolamenti bentonici hanno permesso di osservare trend di abbondanza, diversità e qualità ambientale lungo l'area di studio. Nello specifico dopo la fase di identificazione degli organismi, al più elevato livello tassonomico possibile, è stata organizzata una matrice (Allegato 3) a partire dalla quale sono state effettuate analisi dei popolamenti bentonici lungo l'area di studio.

L'Analisi della Similarità (Anosim) dei popolamenti ha messo in luce la presenza di due principali raggruppamenti bentonici, a nord ed a sud del punto di scarico (Anosim test  $R = 0.97$ ,  $P < 0.001$ ) ben visibili tramite plot multidimensionale (MDS plot, Figura 5.9) indicazione confermata anche dalla analisi CLUSTER (raggruppamenti per similarità del 40%, Figura 5.10).

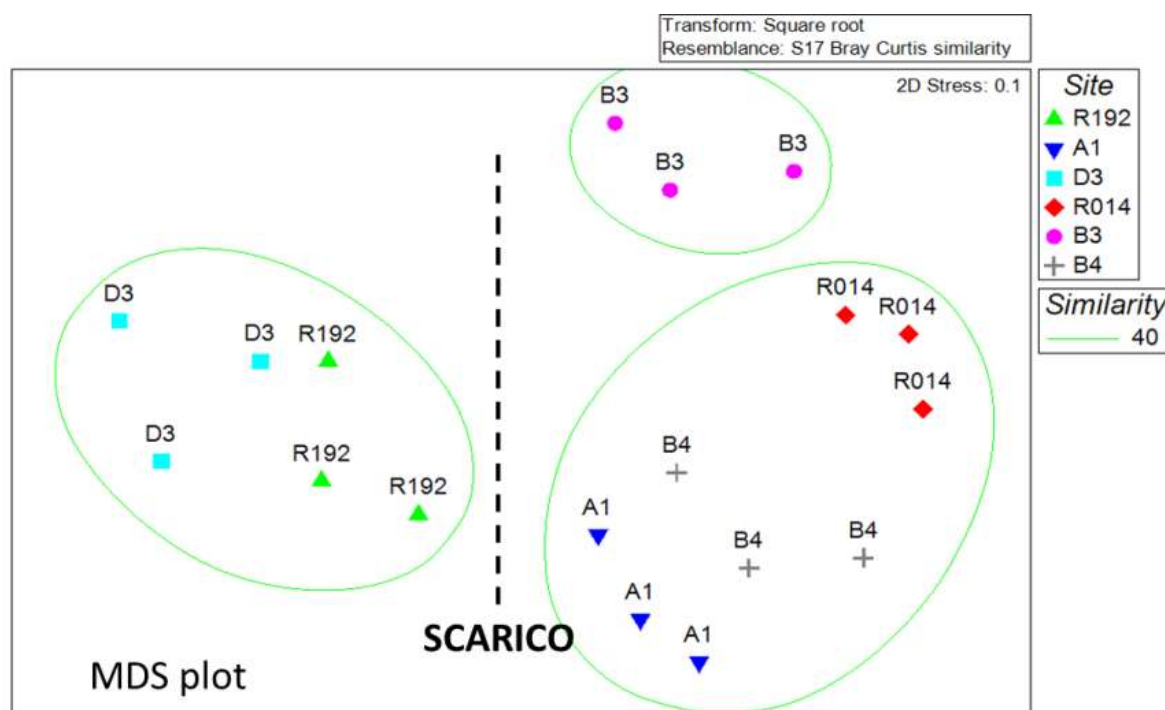


Figura 5.9: MDS plot raggruppamenti dei principali popolamenti macrobentonici

L'analisi CLUSTER ha messo in luce una generale separazione tra NORD-SUD scarico ed un ulteriore raggruppamento distinto dei siti a nord dello scarico che si raggruppano in funzione dell'intervallo batimetrico con una specificità accentuata in B3 stazione più prossima allo scarico. I popolamenti bentonici a NORD dello scarico presentano una maggiore dominanza specifica, come visibile dai valori delle curve di dominanza riportate in Figura 5.11.

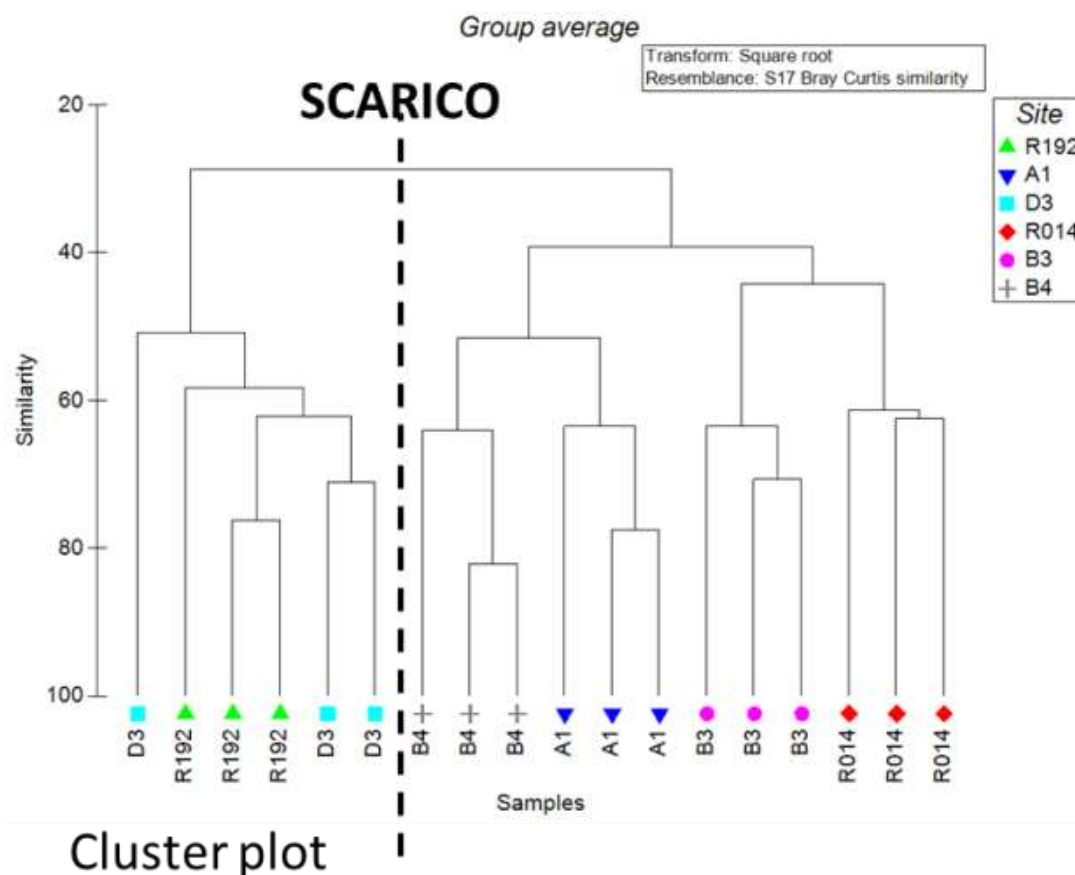


Figura 5.10: Analisi CLUSTER e raggruppamento dei principali popolamenti macrobentonici

Generalmente le abbondanze maggiori di policheti si ritrovano a NORD dello scarico (Figura 5.12), in dettaglio guardando ai trofismi, i policheti a SUD dello scarico sono per lo più depositivori (Capitellidi e Maldanidi) che si nutrono di sostanza organica in sospensione indicatori di una maggiore torbidità e biodisponibilità, carnivori sono piuttosto ben rappresentati lungo tutta l'area di studio (*Hilbigneris gracilis*) con abbondanze specifiche elevate di *Laonice foliata* e *Nephtys cirrosa* a NORD. Le abbondanze maggiori di molluschi si riscontrano a NORD dello scarico (Figura 5.12) una diffusa tanatocenosi a *Turritella communis* è stata rinvenuta uniformemente presso l'area di studio. Guardando ai trofismi, organismi sospensivori sono uniformemente distribuiti lungo l'area

di studio con abbondanze del bivalve *Nucula nucleus* a NORD dello scarico, organismi depositivori (Tellinidi) sono ben rappresentati presso tutti i siti. Generalmente i crostacei raggiungono le abbondanze maggiori in prossimità dei siti a NORD dello scarico. Gli echinodermi *Amphiura chiajei* ed *Ophiura ophiura* sono stati rinvenuti alle batimetrie maggiori. La presenza di queste specie è indicativa di un'elevata variabilità spaziale dei popolamenti anche su scala relativamente piccola. Tale condizione deriva dal fenomeno di frammentazione della comunità in “patches” associato a variazioni locali nella tessitura del substrato, dovuto alla presenza di frazioni granulometriche più fini, presenti nello scarico della Solvay (Figura 5.13). Le specie ritrovate e la tipologia di sedimenti permettono di ricostruire la presenza di diversi sistemi bionomici come il DC detritico costiero, il DE detritico infangato e i VTC fanghi terrigeni costieri. Tali specie sono accompagnate da elementi misticoli (*Dentalium* sp.) tipici di fondi eterometrici, da elementi minuticoli (*Apseudes acutifrons*) legati sia a sabbia fine che a fango, da elementi indicatori di presenza di sostanza organica (*Goneplax* sp.) e da elementi a larga ripartizione ecologica.

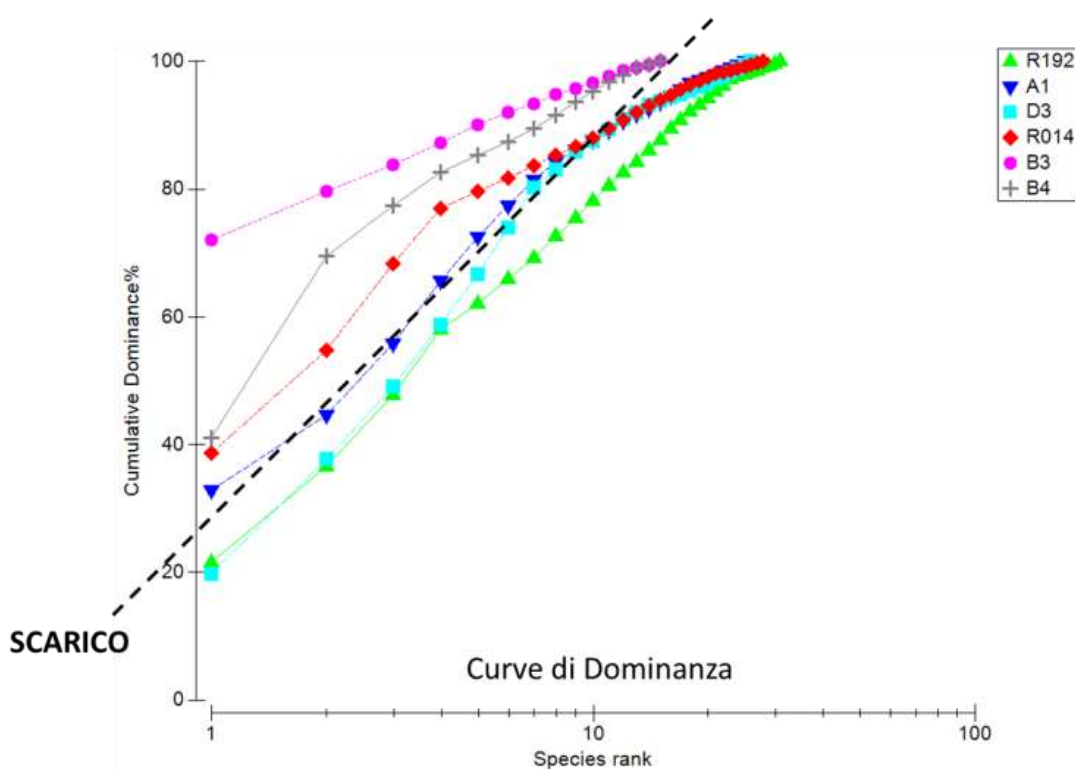


Figura 5.11: Curve di dominanza per i principali popolamenti macrobentonici

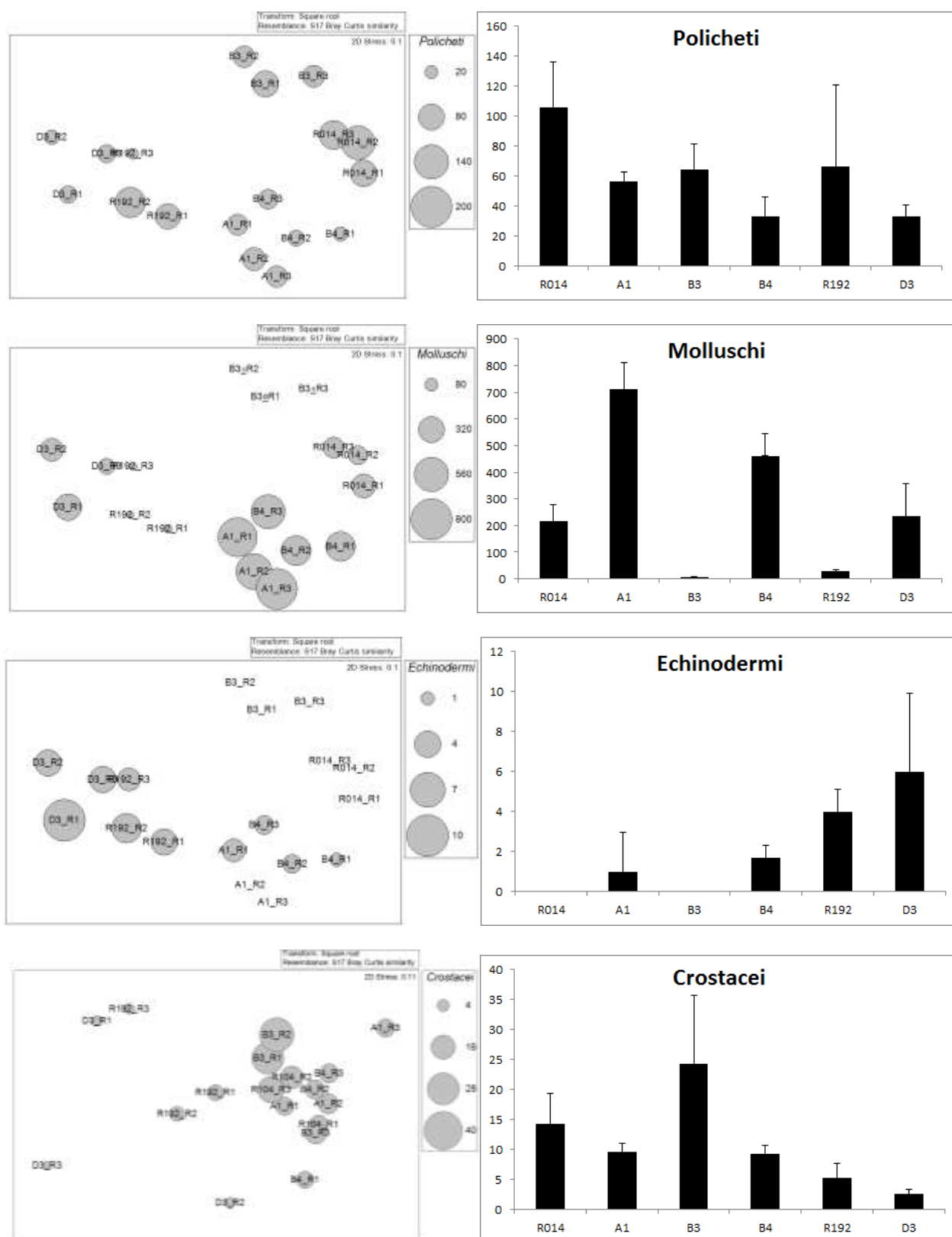


Figura 5.12: Abbondanze medie dei principali taxon bentonici presso i siti di campionamento

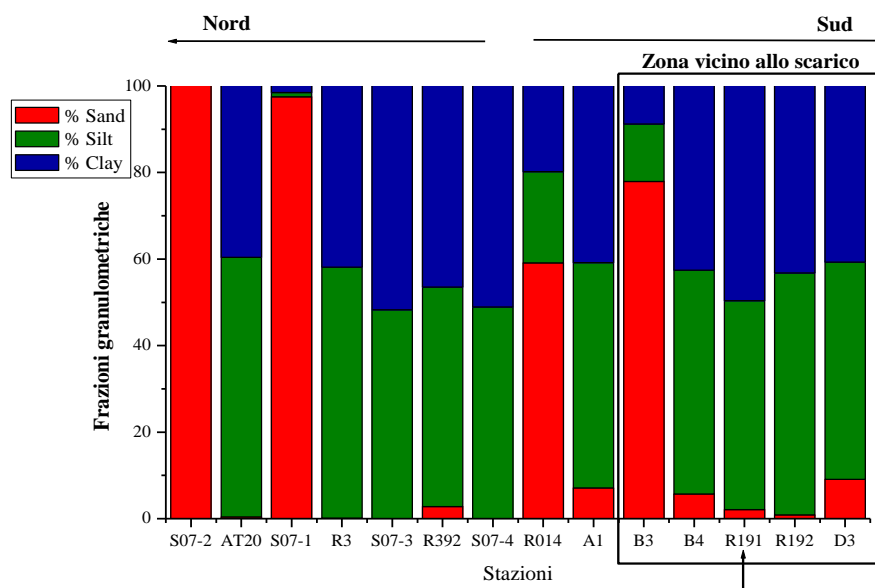


Figura 5.13: Distribuzione delle principali classi granulometriche

Analizzando i risultati dei parametri strutturali delle comunità macrozoobentoniche studiate, si evidenzia che il numero di individui è mediamente abbastanza omogeneo ad eccezione della stazioni R014 ed R192 dove si registra i valori più elevati (Figura 5.14).

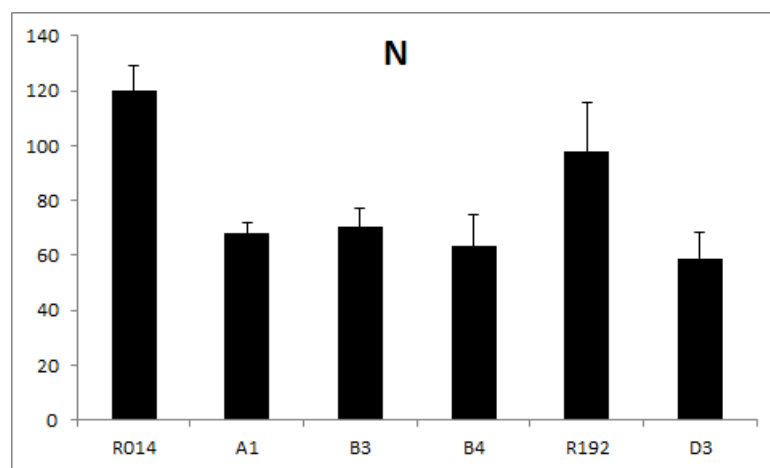


Figura 5.14: Numero di individui (N) presso ciascun sito di campionamento

#### 5.3.4. Indici di diversità e di qualità ambientale

La diversità specifica  $H'$  e la ricchezza specifica  $S$  mostrano i valori più elevati nella stazione R192 (Figura 5.15) ed i più bassi nelle stazioni B3 e B4.  $H'$  raggiunge valori di oltre 2.5 da ritenersi piuttosto elevati ed indicatori di buon grado di diversità, indice una situazione di popolazione ben equilibrata. Generalmente lungo l'ara di studio i valori di  $H'$  sono molto simili per tutte le stazioni, con valori più bassi a NORD.

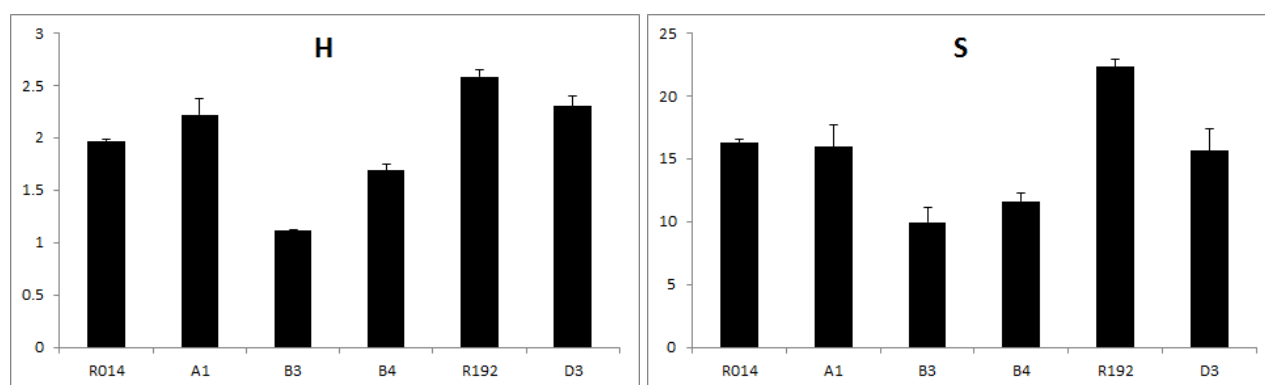


Figura 5.15: Valori medi di Diversità specifica  $H'$  e Ricchezza specifica  $S$

Dall'analisi dei risultati del calcolo dell'Indice M-AMBI (Figura 5.16) si evidenzia che una sola stazione ricade nella classe di stato ecologico BUONO mentre il restante risulta classificato come ELEVATO. La Tabella 5.2 riporta i valori di riferimento per ciascuna metrica che compone valori dell'Indice M-AMBI e relativo stato ecologico.

Per quel che concerne l'indice EQR (*Ecological Quality Ratio*) lo stato ecologico dell'ambiente restituisce valori in linea con un generale buono stato di salute ambientale 12 campioni hanno presentato condizioni *undisturbed* ovvero assenza di perturbazioni, e solo 6 condizioni *slightly disturbed* ovvero solo leggermente disturbati, per lo più risultato da fenomeni di risospensione e deposizione su scala locale (Figura 5.17). I risultati sono confrontabili con i valori ottenuti dall'indice AMBI (*A Marine Biotic Index*) i cui valori riportati in Tabella 5.2 e Figura 5.18 vanno da un minimo di 0.854 ad un massimo di 2.146.

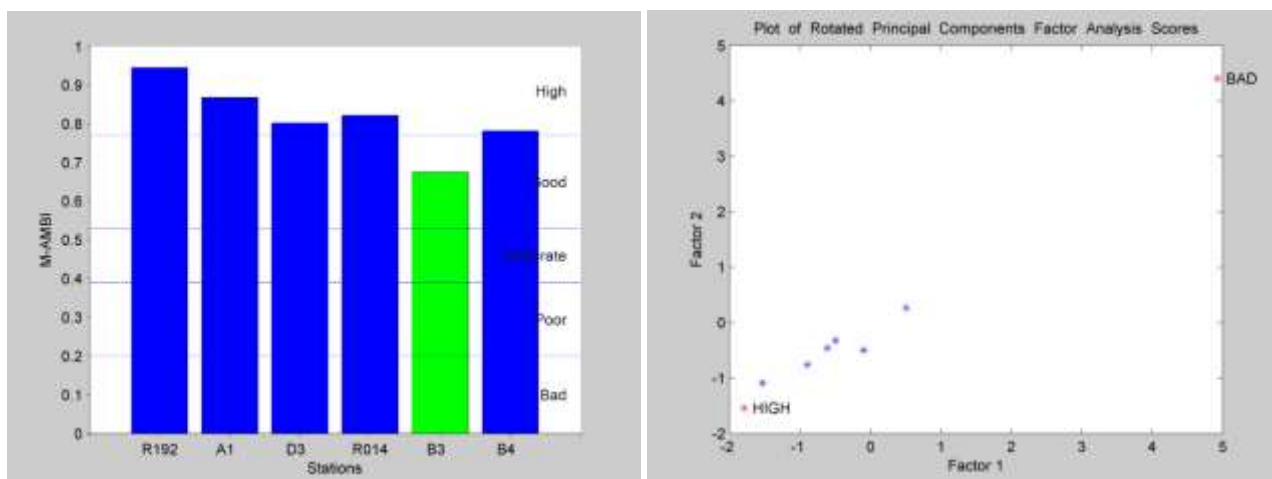


Figura 5.16: Valori di M-AMBI verde BUONO blu ELEVATO

Tabella 5.2: Valori dell'Indice M-AMBI e relativo stato ecologico

Stations	Diversity	Richness	M-AMBI	Status
R192	4.1805	40	0.9451	High
A1	3.8178	33	0.86761	High
D3	3.7936	30	0.80215	High
R014	3.3673	34	0.8215	High
B3	2.6596	24	0.67453	Good
B4	3.1259	24	0.78156	High

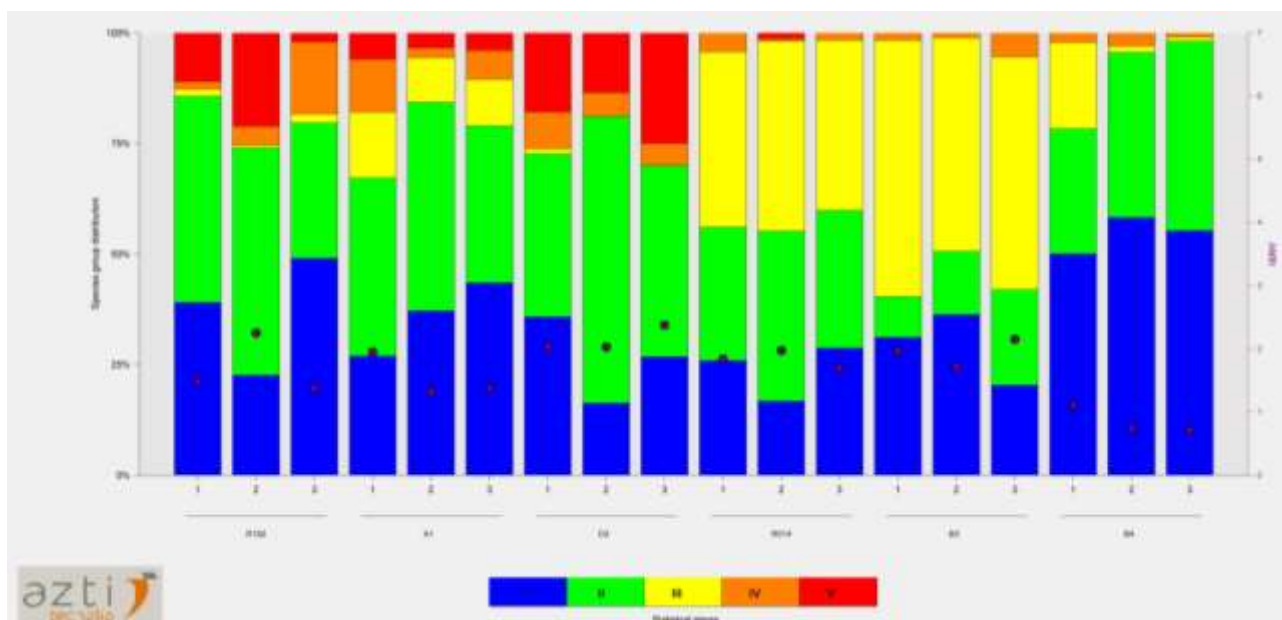


Figura 5.17: Valori indice EQR Ecological Quality Ratio lungo l'area di studio (per ogni sito di campionamento l'indice è stato preso in esame separatamente per ciascuna replica, aumentando il potere diagnostico dell'indice)

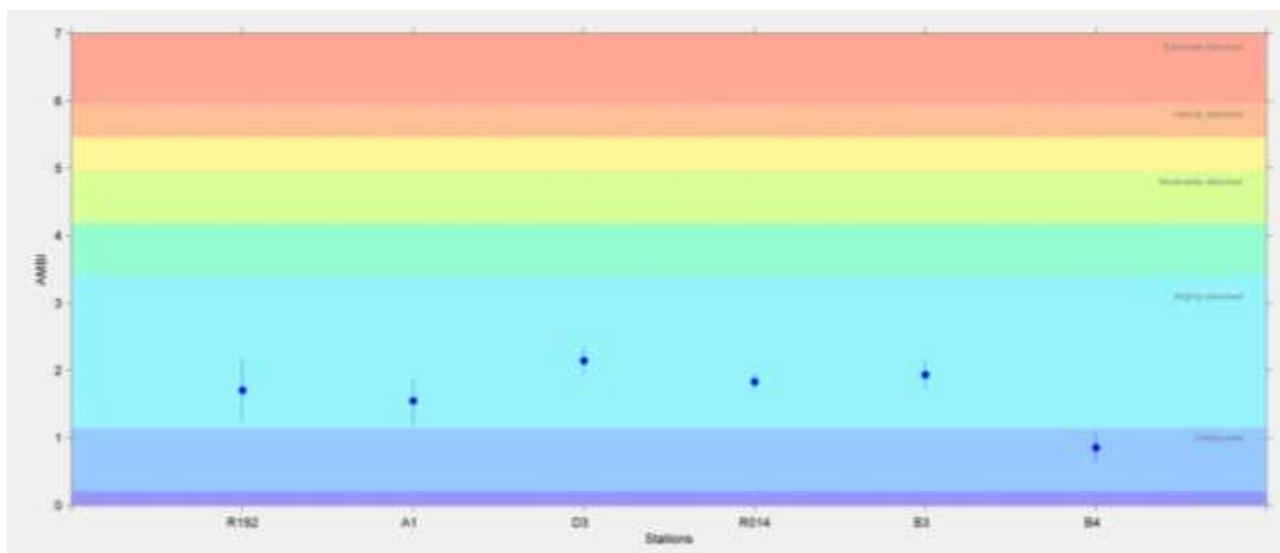


Figura 5.18: Valori indice AMBI (A Marine Biotic Index) lungo l'area di studio

### 5.3.5. Confronto con studi svolti in precedenza

Il confronto dei risultati ottenuti dall'analisi dei popolamenti bentonici e delle biocenosi associate risulta in linea con i rilevamenti effettuati in precedenza lungo l'area di studio (Report ARPAT, 2006; 2013) anche l'indice M-AMBI restituisce un quadro di generale eccellente stato ambientale per quel che concerne i popolamenti bentonici (ARPAT, 2013-2015). La presenza di condizioni edafiche locali (regime correntometrico, batimetria, apporti terrigeni dalla costa) influenzano la ridistribuzione dei popolamenti bentonici come classicamente riportato per i sistemi bentonici mediterranei (Fresi et al., 1983) e dai dati presi presentati nelle precedenti relazioni di qualità ambientale (ARPAT, 2006-2007). Un più dettagliato confronto tra i risultati presentati nel presente lavoro ed i dati pregressi è possibile solo considerando quelle valutazioni ambientali aventi un piano di campionamento confrontabile, come da tabelle sottostanti (Indici di diversità: Diversità di Shannon, Tabella 5.3; Ricchezza specifica, Tabella 5.4; Numero di Individui, Tabella 5.5; Composizione Tassonomica, Tabella 5.6). Il numero di individui generalmente variabile tra i report è da attribuire a variazioni nel piano di campionamento e valori più elevati possono risultare da tecniche di *precessing* a più alta risoluzione (identificazioni tassonomiche a livello specifico; capienza strumento volume di campionamento e numero di repliche per sito maggiori).

Nello specifico è da sottolineare una situazione di miglioramento (incremento positivo) come mostrato dal trend positivo degli indici di ricchezza specifica e diversità associati alla comunità bentonica, nel tempo come da confronto dei valori ottenuti.

**Tabella 5.3: Diversità di Shannon**

<b>Diversità di Shannon</b>					
ECON 2002		2007-2008 ARPAT		Relazione stato attuale 2016	
Min = 1.332	Max = 4.5	Min = 1.673	Max = 1.996	Min = 2.66	Max = 4
NR		A1 = 1.673		A1 = 3.82	
NR		B3 = 1.737		B3 = 2.66	
NR		B4 = 1.332		B4 = 3.13	
NR		D3 = 1.996		D3 = 3.79	

**Tabella 5.4: Ricchezza specifica**

<b>Ricchezza specifica</b>					
ECON 2002 %		2001 ARPAT		Relazione stato attuale 2016	
Min = 7	Max = 32.5	Min = 4	Max = 19	Min = 24	Max = 40
NR		A1 = 6		A1 = 33	
NR		B3 = 13		B3 = 24	
NR		B4 = 4		B4 = 24	
NR		D3 = 19		D3 = 30	

**Tabella 5.5: Numero di individui**

<b>Numero di individui</b>					
ECON 2002		2001 ARPAT		Relazione stato attuale 2016	
N Tot = 3529		N Tot = 176		N Tot = 1632	
Min = 12	Max 483	Min = 14	Max = 80	Min = 59	Max = 120
NR		A1 = 14		A1 = 68	
NR		B3 = 77		B3 = 70	
NR		B4 = 5		B4 = 63	
NR		D3 = 80		D3 = 59	

**Tabella 5.6: Composizione Tassonomica**

<b>Composizione Tassonomica</b>			
	ECON 2002 %	2001 ARPAT %	Relazione stato attuale 2016 %
Crostacei	6	33	12
Echinodermi	0.3	6	2
Molluschi	16	14	29
Policheti	72	16	65
Sipunculidi	NR	27	1

## 5.4 Analisi della materia organica e delle comunità meiobentoniche nei sedimenti

In questo paragrafo sono riportati i risultati riguardanti l'analisi della quantità e qualità della materia organica negli strati superficiali di sedimento di tre stazioni poste a diversa distanza dallo scarico dello stabilimento Solvay, utilizzate per la valutazione dell'effetto di quest'ultimo sullo stato trofico dell'ambiente bentonico. Inoltre sono state indagate come le componenti biochimiche della materia organica (proteine, carboidrati, lipidi e carbonio biopolimerico) siano distribuite lungo il profilo verticale (fino a 70 cm di profondità) del sedimento, e quindi come si sono accumulate nel corso degli anni nelle tre stazioni investigate. Infine per investigare l'effetto dello scarico sulle comunità bentoniche è stata analizzata la comunità di meiofauna in termini di abbondanza, diversità (a livello di taxa) e struttura di comunità lungo il profilo verticale del sedimento in una delle stazioni più vicine allo scarico.

### 5.4.1. *Materia organica nei sedimenti marini*

Nel comparto bentonico i sedimenti marini ricevono apporti di sostanza organica dall'ambiente pelagico, registrando i processi che avvengono nella colonna d'acqua e rappresentando un deposito per l'accumulo di materia organica sia di origine autoctona che alloctona (Fabiano & Danovaro, 1994; Albertelli et al., 1999). Proprio per questo la concentrazione e la composizione della materia organica nei sedimenti sono considerati indicatori dello stato trofico dell'ambiente marino (Fabiano et al., 1995; Dell'Anno et al., 2002). La materia organica nei sedimenti marini è composta sia da composti labili che da composti refrattari, le cui concentrazioni variano in relazione a diversi processi, quali degradazione, trasformazione, accumulo ed export. Le componenti refrattarie (e.g. acidi umici, fulvici e carboidrati strutturali come la cellulosa) rappresentano spesso una frazione rilevante del detrito organico e tendono ad accumularsi nei sedimenti perché difficilmente degradabili (Fabiano & Danovaro, 1994; Mayer et al., 1995; Middelburg et al., 1999; Pusceddu et al., 2009). La frazione labile della materia organica è rappresentata da molecole semplici, come aminoacidi e monosaccaridi, e da proteine, acidi nucleici, polisaccaridi e lipidi, che rappresentano la frazione della materia organica più facilmente consumabile dagli organismi bentonici (Fabiano et al., 1994; Dell'Anno et al., 2000). La determinazione del contenuto di proteine, carboidrati e lipidi ci

permette di ottenere informazioni riguardo il valore nutrizionale della materia organica nei sedimenti marini (Fabiano & Danovaro, 1994; Danovaro & Fabiano, 1995). Queste tre classi di componenti biochimiche considerate insieme (carbonio organico biopolimerico) rappresentano dal 10 al 70% del pool di carbonio organico totale nei sedimenti e sono generalmente riportate come la frazione biodisponibile del carbonio organico totale (TOC; Fabiano et al., 1995; Pusceddu et al., 2009). Generalmente un maggiore accumulo di carbonio biopolimerico nei sedimenti è associato a sistemi altamente produttivi (come estuari, sedimenti sotto impianti di acquacoltura, stagni; Pusceddu et al., 2009). Vari studi hanno dimostrato che cambiamenti nella concentrazione e nella importanza relativa delle diverse componenti della materia organica possono dare indicazioni sullo stato trofico del sedimento (Dell'Anno et al., 2002; Pusceddu et al., 2003; 2007).

La materia organica nei sedimenti include una componente derivante dal comparto autotrofo, rappresentata dai fitopigmenti (clorofilla-a e feopigmenti; McIntyre et al., 1996). I fitopigmenti sono componenti labili e la loro progressiva deplezione durante la discesa lungo la colonna d'acqua determina una progressiva diminuzione della loro concentrazione nei sedimenti profondi (Fabiano et al., 2001). Generalmente un alto contributo della componente autotrofa al carbonio biopolimerico indica che una buona frazione della materia organica è fresca ed è prodotta in situ, mentre un basso contributo della componente autotrofa è caratteristico di aree che ricevono input antropici, come aree industriali, aree soggette a traffico marittimo o che mostrano condizioni di eutrofizzazione (Dell'Anno et al., 2002).

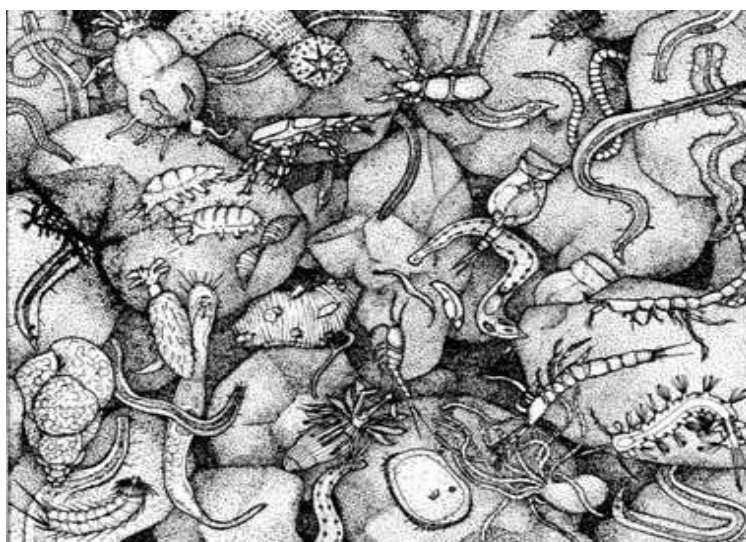
Un forte accumulo di carbonio biopolimerico, rappresentato da materiale detritale di origine eterotrofa, può portare modifiche a caratteristiche del sedimento, come la disponibilità di ossigeno che potrebbe a sua volta avere effetti negativi sugli organismi bentonici (Bianchelli et al., 2016). Infatti la quantità e composizione biochimica della materia organica che si accumula nei sedimenti sono tra i principali fattori che controllano il metabolismo e la distribuzione degli organismi del benthos marino (Albertelli et al., 1999)

---

#### **5.4.2. *La meiofauna***

Il termine meiobenthos fu introdotto da Mare (1942) per indicare gli organismi di taglia intermedia rispetto ai più piccoli organismi appartenenti al microbenthos (batteri, protozoi, diatomee) e al macrobenthos. La meiofauna è costituita da tutti gli organismi di dimensioni comprese tra 0.03-1.0 mm e aventi biomassa compresa tra 0.01 e 50 µg (DW), per l'individuo adulto (Warwick, 1984).

Alcuni organismi, normalmente larve della macrofauna, fanno parte del meiobenthos solo durante i loro stadi giovanili (meiofauna temporanea), ma molti taxa hanno specie che sono meiobentoniche per tutto il loro ciclo vitale (meiofauna permanente). Gran parte della meiofauna costituisce un gruppo ecologico particolarmente omogeneo e specializzato per la vita in ambienti interstiziali (Figura 5.19). Questi organismi possono occupare habitat diversi, dal sopralitorale alle più grandi profondità, ed inoltre possono colonizzare, oltre che i sedimenti, differenti tipi di substrati, come foglie di *Posidonia oceanica*, macroalghe, ghiaccio, coralli, tubi di Policheti ed aculei di Echinodermi (Giere, 2009).



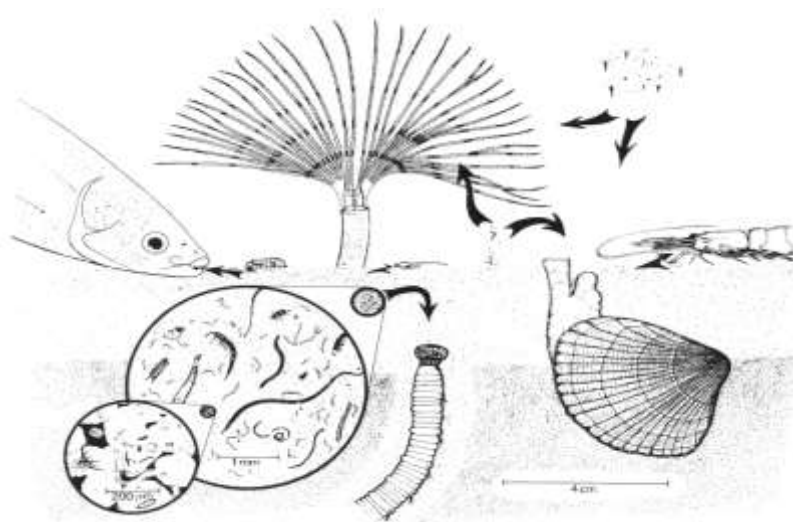
**Figura 5.19: Organismi della meiofauna negli interstizi del sedimento**

La meiofauna rappresenta il gruppo più abbondante di metazoi nel benthos marino, con densità mediamente compresa tra 100 e 1000 ind./cm<sup>2</sup> (Coull e Bell, 1979). I valori più elevati generalmente si trovano in corrispondenza di aree fangose estuariali, mentre i valori più bassi li troviamo nei sedimenti profondi (Giere, 2009). I nematodi sono il taxon numericamente dominante nella maggior parte degli ambienti marini, rappresentando fino al 90% dell'abbondanza totale della meiofauna, generalmente seguiti dai copepodi e successivamente da policheti, turbellari e gastrotrichi (Danovaro et al., 2003).

La distribuzione verticale della meiofauna nei sedimenti marini è generalmente limitata dalla profondità di penetrazione dell'ossigeno, questi organismi raggiungono le densità più elevate nei primi due centimetri di sedimento e presentano una diminuzione esponenziale all'aumentare della profondità e al diminuire del potenziale redox (Shirayama, 1984; Vanreusel et al., 1995;

Danovaro et al., 2003). Tuttavia è stato osservato che la meiofauna è più tollerante alle condizioni ipossiche rispetto alla macrofauna, tollerando talvolta anche condizioni anossiche (Guerrini et al., 1998; Coull, 1999).

Le caratteristiche ecologiche della meiofauna le conferiscono un ruolo chiave nel benthos, presentando infatti elevata ricchezza specifica e funzionale, elevati turn over (McIntyre, 1969; Gerlach 1971), cicli vitali di 1-3 anni e rapide risposte ai disturbi, ed un'elevata resilienza (Herman e Heip, 1983; Coull, 1988). Per gli organismi della meiofauna sono principalmente depositivori, ma comprendono anche pascolatori erbivori e batterivori (Danovaro et al., 2003) per questo la distribuzione di questi organismi è influenzata anche dalla quantità e la qualità delle risorse trofiche. Possono rappresentare una fonte di cibo per tutti gli organismi che ingeriscono sedimento e detrito e costituiscono una gran parte della biomassa disponibile per unità di volume di sedimento, insieme ai batteri. Per questo la meiofauna possiede un importantissimo ruolo ecologico nel benthos: costituisce un fondamentale anello della rete trofica, in grado di convogliare sostanza organica verso i consumatori di livelli trofici superiori e di rendere il detrito disponibile per i macroconsumatori (Figura 5.20). Infine rappresenta l'anello di congiunzione tra la componente microbica e i livelli superiori della rete trofica (Coull, 1988).



**Figura 5.20: Relazioni trofiche tra meiofauna ed altri organismi marini**

Nei sedimenti si possono accumulare diverse sostanze tossiche presenti nell'acqua e provenienti da scarichi industriali, agricoli e urbani raggiungendo concentrazioni molto più alte rispetto alla colonna d'acqua (Coull e Chandler, 1992). Per questo gli organismi che vivono nel sedimento sono

più vulnerabili rispetto a quelli che vivono in ambiente pelagico. Per ragioni pratiche, la maggior parte degli indicatori biologici tradizionalmente sono stati organismi più grandi e visibili ad occhio nudo, che possono essere contati ed identificati rapidamente, a differenza della meiofauna che richiede un maggiore sforzo di identificazione per la sua piccola taglia e la complessità tassonomica. Tuttavia molte delle interazioni tra sostanze inquinanti e biosfera avvengono ai livelli trofici più bassi. La meiofauna, grazie ai suoi relativamente brevi cicli vitali, agli alti tassi di turnover e alla mancanza di una fase di dispersione larvale, ci si aspetta che risponda più rapidamente ai cambiamenti ambientali e alla disponibilità di cibo rispetto ad altre componenti come la macrofauna (Danovaro et al., 2000, 2004; La Rosa et al., 2001; Danovaro e Gambi, 2002). Proprio per questo la meiofauna viene comunemente usata per valutare processi di disturbo e ricolonizzazione dell'ambiente marino e può rappresentare un valido strumento negli studi di monitoraggio ambientale (Mirto et al., 2002; Mirto e Danovaro, 2004; Pusceddu et al., 2011). È stata utilizzata per studiare la risposta bentonica all'inquinamento, alla presenza di reef artificiali, di impianti di acquacoltura e flussi di materiale provenienti dalla colonna d'acqua (ad esempio trasportati dai fiumi) (Danovaro, 2000; Mirto et al., 2000; 2002; La Rosa et al., 2001). La sua forte associazione con il sedimento fa sì che i cambiamenti rapidi delle caratteristiche fisico-chimiche dell'ambiente interstiziale determinino un cambiamento nell'abbondanze e diversità della meiofauna (Danovaro et al., 1995). Le variazioni sulle comunità meiobentoniche, che rappresentano una importante fonte di cibo per la macrofauna, possono avere effetti sui livelli trofici superiori con ripercussioni su altre componenti dell'ecosistema.

#### ***5.4.3. Attività di campionamento dei sedimenti per analisi della materia organica e del meiobenthos***

Le attività relative al campionamento delle carote di sedimento finalizzate allo studio della distribuzione di materia organica e meiofauna lungo il profilo sedimentario sono state eseguite da personale IAMC-CNR, in data 9/12/2015, a bordo della N/O MINERVA UNO. Sono stati eseguiti un totale di n. 13 carotaggi (mappa in Figura 5.21) finalizzati alle analisi geochimiche dei sedimenti. Il posizionamento su ciascun punto di campionamento è stato operato mediante utilizzo di un sistema di navigazione costituito da computer portatile, da un sistema GARMIN con correzione differenziale (DGPS) e software di navigazione NAVPRO 6.24, a cura del personale CNR. N. 10 carote sono state prelevate per mezzo di carotiere a gravità (lunghezza= 2 m, peso=1200 kg) (Figura 5.22). Una volta recuperato il carotiere, il personale IAMC-CNR ha

proceduto all'estrazione del liner interno in pvc (diametro=106 mm) e al susseguente taglio e catalogazione delle carote. Le sezioni delle carote, della lunghezza di 50 cm ciascuna, una volta etichettate, sono state conservate a bordo a  $T = -20^{\circ}\text{C}$ , in posizione verticale. N. 3 carote, selezionate per la datazione e la calibrazione temporale dei profili sedimentari, sono state prelevate per mezzo di un box-corer oceanico. Quattro dei cinque carotaggi previsti dal capitolato tecnico nell'intervallo batimetrico 0-25 m, hanno avuto esito negativo a causa della natura sabbiosa e a tratti rocciosa dei fondali ivi presenti. E' stata quindi organizzata un'ulteriore campagna di campionamento, in data 21 Marzo, dalla società Geopolaris s.r.l., a bordo della motonave "Blue Dream" e ha portato al prelievo di n. 2 carote nell'intervallo batimetrico 0-25 m. Il campionamento è stato eseguito utilizzando un vibrocarotiere (VGP 30/3), capace di prelevare una carota continua di materiale a debole grado di disturbo, anche in presenza di substrati sabbiosi e rocciosi.

N. 3 carote, prelevate per mezzo del carotiere a gravità nella batimetrica di 25-50 m (R192, N3 e N8), sono state selezionate per studiare la quantità e composizione biochimica della materia organica e tra queste N. 1 carota (R192) è stata selezionata per lo studio delle comunità di meiofauna lungo i profili sedimentari (mappa, coordinate geografiche e profondità delle stazioni di sedimento in Figura 5.21 e Tabella 5.7). Per le analisi delle comunità meiobentoniche sono state sub-campionate n. 2 carote (diametro 2,6 cm) e tagliate ogni due centimetri fino alla profondità di 10 cm (strati 0-2, 2-4, 4-6, 6-8 e 8-10 cm), ogni 8 cm fino a 50 cm di profondità (10-18, 18-26, 26-34, 34-42, 42-50 cm) e in fine sono stati separati gli strati 50-60 e 60-70 cm. Ogni strato di sedimento è stato conservato in acqua di mare prefiltrata ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) e formalina (per una concentrazione finale del 4%) fino al momento dell'analisi in laboratorio. Per le analisi biochimiche da ogni carota sono state prelevate 3 repliche di sedimento ( $\sim 3\text{ g}$  ciascuna) seguendo la stessa stratificazione utilizzata per la meiofauna, i campioni sono state conservati a  $T = -20^{\circ}\text{C}$  fino al momento dell'analisi in laboratorio.



Figura 5.21: Mappa delle stazioni di sedimento campionate tramite carotiere a gravità, box corer e vibro carotiere. In arancio le stazioni in cui sono stati prelevati sub campioni per analisi di meiofauna e materia organica



Figura 5.22: Campionamento dei sedimenti mediante carotiere a gravità

Tabella 5.7: Coordinate geografiche e profondità delle stazioni di sedimento campionate con carotiere a gravità, box corer e vibro carotiere, incui sono stati prelevati sub campioni per analisi di meiofauna e materia organica

Intervallo batimetrico (m)	Stazione	Profondità fondo (m)	Distanza da scarico Solvay Km	Coordinate Lat.	Long.	Lunghezza carota	Modalità di campionamento
25-50	R192	29,5	3,50	43°21.3462'N	10°24.3970'E	1 m	Carotiere
	N8	32,5	3.48	43°22.6967'N	10°23.5564'E	1 m	Carotiere
	N3	38,1	6.27	43°24.9193'N	10°22.5408'E	2 m	Carotiere

---

#### 5.4.4. *Analisi biochimiche della materia organica*

Le analisi del contenuto di proteine, carboidrati e lipidi sono state effettuate sui campioni di sedimento di ogni strato di ciascuna carota in triplice replica. La determinazione delle proteine totali (PRT) è stata effettuata seguendo la procedura di Hartree (1972) adattata all'analisi dei sedimenti da Danovaro & Fabiano (1990). Questo procedimento utilizza un metodo colorimetrico che produce una colorazione blu stabile e proporzionale al tenore proteico della miscela di reazione. La lettura è stata fatta con uno spettrofotometro ad una lunghezza d'onda pari a 650 nm. Per il calcolo delle concentrazioni i valori sono stati riportati ad una curva di taratura ottenuta da una soluzione standard di albumina bovina.

L'analisi dei carboidrati totali (CHO) è stata condotta in accordo con il metodo di Dubois et al. (1956) applicata ai sedimenti da Gerchakov & Hatcher (1972). Tale procedimento si basa sulla reazione tra zuccheri e fenolo in presenza di acido solforico concentrato. La lettura è stata fatta con uno spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 600 nm e le concentrazioni sono state ricavate utilizzando curve di taratura facendo reagire una soluzione standard di D (+) glucosio secondo la stessa metodica.

I lipidi totali (LIP), invece, sono stati estratti dal sedimento utilizzando metanolo e cloroformio (2:1 vol/vol) e facendoli reagire con acido solforico a 180° secondo la metodica di Bligh & Dyer (1959) ed analizzati spettrofotometricamente dopo carbonizzazione secondo la procedura di Marsh e Wenstein (1959) riadattata ai sedimenti marini da Danovaro & Fabiano (1990). La lettura è stata effettuata con spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 375 nm. Il calcolo della concentrazione lipidica è stata effettuata sulla base di curve di taratura ottenute facendo reagire soluzioni (in cloroformio) standard di tripalmitina secondo la stessa metodica. Le concentrazioni delle tre componenti biochimiche sono state espresse in mg per grammo di sedimento secco (60°C fino a peso costante).

Le concentrazioni di proteine, carboidrati e lipidi sono state poi convertite in equivalenti di carbonio utilizzando fattori di conversione: rispettivamente 0.49, 0.40 e 0.75 gC g<sup>-1</sup> (Fabiano et al., 1995). La somma delle tre componenti biochimiche convertite in equivalenti di carbonio è riportata come Carbonio organico Biopolimerico (BCP).

La determinazione della clorofilla-a e dei feopigmenti è stata effettuata sui primi due centimetri di sedimento di ciascuna carota in triplice replica seguendo la procedura di Lorenzen & Jeffrey (1980). I pigmenti sono stati estratti (12 ore a 4°C al buio) dai campioni di sedimento usando 5 ml di

acetone al 90%. Una volta estratti sono stati analizzati fluorometricamente per stimare la clorofilla-a e, dopo acidificazione con 200 µl 0.1N HCl, per stimare i feopigmenti. I fitopigmenti totali (CPE) sono stati determinati come la somma di clorofilla-a e feopigmenti, poi convertita in carbonio equivalente usando 40 come fattore di conversione (Pusceddu et al., 1999). Le concentrazioni sono state riportate come µg su grammi di sedimento secco (60°C fino a peso costante).

---

#### *5.4.5. Indicatori di qualità della materia organica*

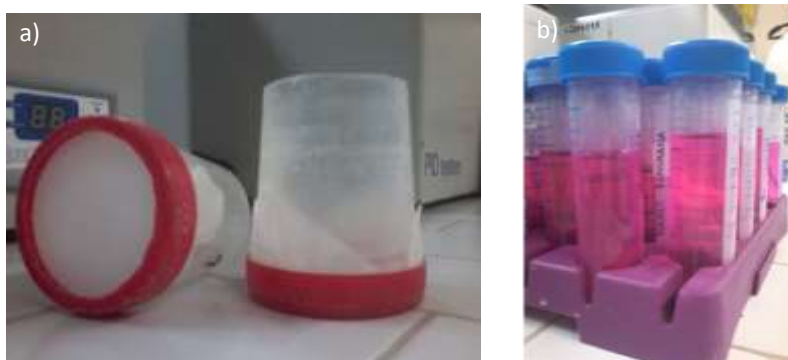
Inoltre nello strato più superficiale del sedimento (0-2 cm) il contributo percentuale del carbonio autotrofo (da fitopigmenti) e del carbonio proteico al carbonio biopolimerico totale (CPE/BPC% e PRT/BPC% rispettivamente) e il rapporto proteine:carboidrati (PRT:CHO) sono stati selezionati per definire la biodisponibilità e lo stato trofico dei sedimenti (Dell'Anno et al., 2002; Pusceddu et al., 2009) nelle stazioni investigate. Il CPE/BPC% indica la quantità di carbonio algale che contribuisce alla biodisponibilità del carbonio organico, dopo aver convertito la concentrazione di clorofilla a in carbonio equivalente usando un valore medio di 40 µg C µg<sup>-1</sup> (Pusceddu et al., 1999; 2009).

---

#### *5.4.6. Estrazione dal sedimento, conteggio ed identificazione della meiofauna*

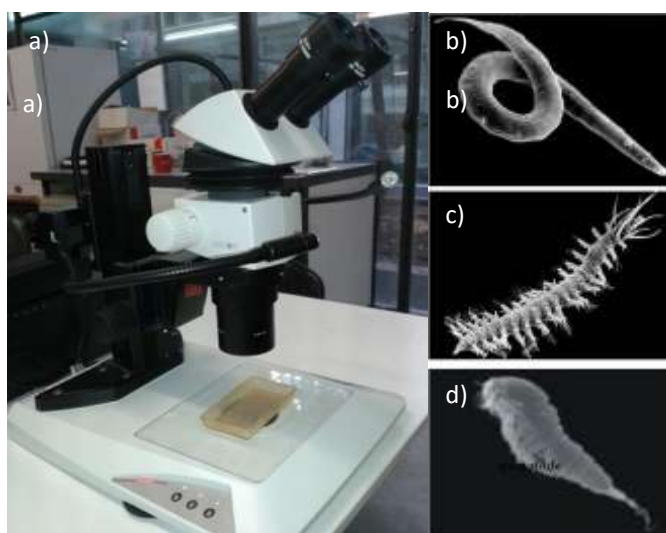
La meiofauna è stata estratta dal sedimento mediante centrifugazione in gradiente di densità, in una soluzione di Ludox (silicagel) secondo Heip et al. (1985). Inizialmente i campioni sono stati sottoposti a sonicazione, cioè immersi in un bagnetto ad ultrasuoni per 1 minuto per tre volte con intervalli di 30 secondi tra un trattamento ed il successivo, con lo scopo di staccare le particelle di sedimento adese al corpo degli organismi. Il processo di estrazione prevede in seguito un'operazione di filtrazione dei campioni con un retino di 1000 µm per trattenere la macrofauna e componenti più grossolane. Tutto quello che è passato dal filtro è stato raccolto in un becker e quindi filtrato con un secondo retino di maglia di 30 µm per trattenere gli organismi meiobentonici (Figura 5.23a). Terminata questa fase il sedimento rimasto è stato posto in provette Falcon da 50 ml e centrifugato per 10 minuti a 3000 rpm in Ludox HS 40 (densità 1.31 g cm<sup>-3</sup>). Tale operazione è stata ripetuta tre volte in modo da raggiungere un'efficienza di estrazione superiore al 90% degli organismi presenti nel campione. Al termine di ogni centrifugazione il sovranatante è stato raccolto su filtro da 20 µm e, dopo essere stato sciacquato con acqua, è stato posto in una provetta Falcon con formalina al 4%. Infine sono state aggiunte alcune gocce di Rosa Bengala (0.5 g l<sup>-1</sup>), un

colorante che colora le proteine di membrana conferendo agli organismi una colorazione rosa che li rende più facilmente identificabili al microscopio ottico (Figura 5.23b)



**Figura 5.23: a) retini con maglie di 30  $\mu\text{m}$  per trattenere gli organismi meiobentonici e b) provette Falcon con formalina al 4% e Rosa Bengala per conservare gli organismi.**

Il conteggio ed il riconoscimento degli organismi è stato effettuato al microscopio stereoscopico, dopo aver posto il campione in una cuvetta di Delfuss (Figura 5.24a). Questo tipo di cuvetta è suddivisa internamente in 200 “cellette” (5 x 5 mm) in modo da facilitare il conteggio. Sono stati utilizzati ingrandimenti 25-32-40X ma in alcuni casi, ad esempio in presenza di organismi non facilmente identificabili a basso ingrandimento, è stato necessario montarli su vetrino per poterli osservare al microscopio ottico ad ingrandimento 400-1000X.

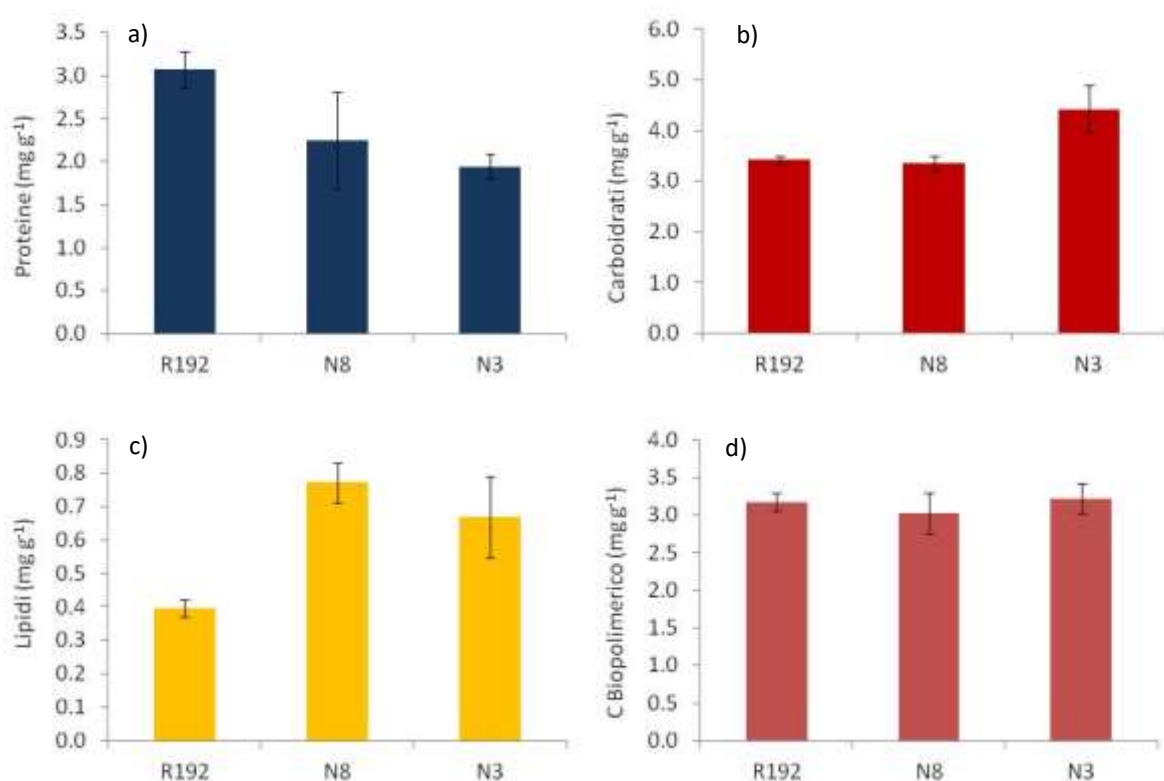


**Figura 5.24 a) Campione di meiofauna posto all'interno di cuvetta di Delfuss sotto un microscopio stereoscopico e tre dei più comuni taxa della meiofauna: b) nematodi, c) policheti e d) copepodi**

#### **5.4.7. Risultati della quantità e qualità della materia organica nei sedimenti**

### *superficiali*

Dal confronto tra le tre stazioni investigate nella concentrazione delle componenti biochimiche sulla superficie (0-2 cm) di sedimento sono state evidenziate differenze significative. Sono state osservate concentrazioni di proteine (Figura 5.25a) più elevate nelle stazioni più vicine allo scarico dello stabilimento Solvay ( $3.07 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$  e  $2.25 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$  nella R192 e nella N8 rispettivamente) rispetto alle stazione N3, posizionata a nord dello stabilimento ( $1.95 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$ ). I risultati hanno mostrato concentrazioni di carboidrati (Figura 5.25b) più elevate nella stazione N3 ( $4.41 \pm 0.50 \text{ mg g}^{-1}$ ) rispetto le altre due ( $\sim 3.4 \text{ mg g}^{-1}$ ), mentre i lipidi (Figura 5.25c) sono risultati più elevati sia nella N3 ( $0.67 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$ ) che nella N8 ( $0.77 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$ ) rispetto alla R192 ( $0.40 \pm 0.00 \text{ mg g}^{-1}$ ). Non sono state riscontrate differenze significative tra le tre stazioni in termini di concentrazione del carbonio biopolimerico che mostrava valori di  $\sim 3.1 \text{ mg g}^{-1}$  in tutte e tre le stazioni (Figura 5.25d).

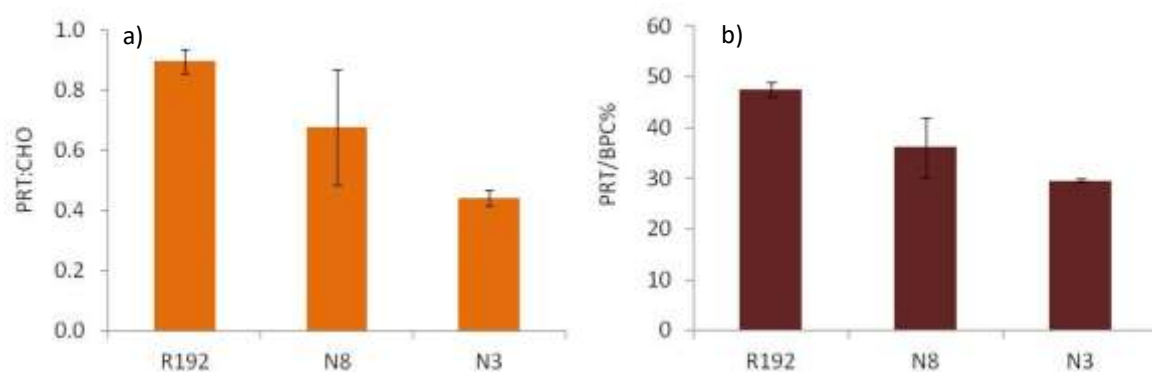


**Figura 5.25: Concentrazione di a) proteine, b) carboidrati, c) lipidi e d) carbonio biopolimerico nei sedimenti superficiali delle stazioni R192, N8 e N3.**

In base alla concentrazioni di proteine e carboidrati all'interno dei sedimenti possiamo distinguere aree meso-oligotrofiche con concentrazioni di proteine  $< 1.5 \text{ mg g}^{-1}$  e di carboidrati  $< 5 \text{ mg g}^{-1}$ , eutrofiche con concentrazioni di proteine da  $1.5$  a  $4 \text{ mg g}^{-1}$  e di carboidrati da  $5$  a  $7 \text{ mg g}^{-1}$  e aree

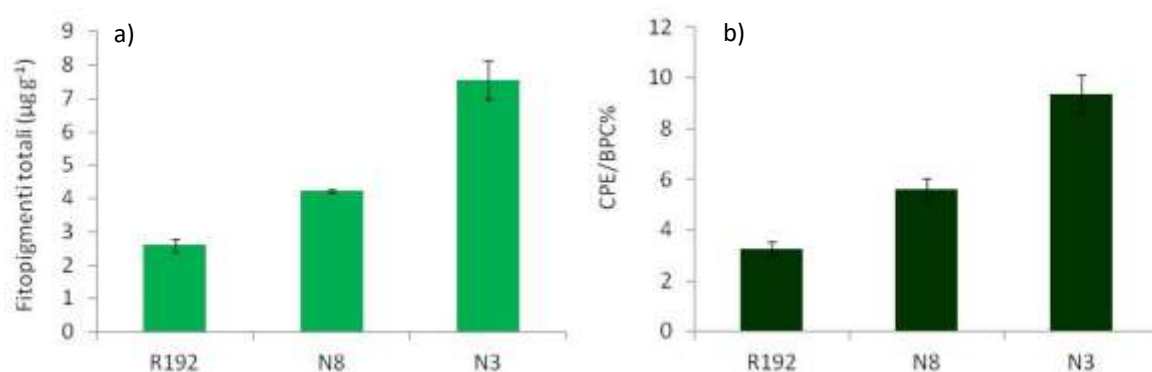
ipertrofiche con concentrazioni  $> 4 \text{ mg g}^{-1}$  e  $> 7 \text{ mg g}^{-1}$  di proteine e carboidrati rispettivamente (Dell'Anno et al., 2002). Nonostante il Mar Ligure è considerato un sistema oligotrofico, le concentrazioni da noi ritrovate nei sedimenti dell'area antistante lo stabilimento Solvay evidenziano condizioni che potrebbero essere definite meso-eutrofiche (concentrazioni di proteine comprese tra  $1.5$  e  $4 \text{ mg g}^{-1}$  e concentrazioni di carboidrati  $< 5 \text{ mg g}^{-1}$ ). Generalmente alte concentrazioni di carbonio biopolimerico vengono riscontrate in sistemi altamente produttivi, come estuari, impianti di acquacoltura, tuttavia le concentrazioni trovate in quest'area risultano più basse rispetto a sistemi molto più impattati come ad esempio i sedimenti portuali (Pusceddu et al., 2009).

Per quanto riguarda la qualità della materia organica, in termini di rapporto tra la componente proteica e quella glucidica (PRT:CHO) e il contributo del carbonio proteico al carbonio biopolimerico totale (PRT/BPC%) abbiamo osservato differenze significative tra le stazioni investigate (Tabella 5.8). Nelle stazioni più prossime allo scarico il rapporto PRT:CHO è risultato più elevato (0.90 e 0.68 nella R192 e nella N8 rispettivamente) rispetto alla stazione N3, dove il valore era di 0.44 (Figura 5.26a). Il PRT/BPC% (Figura 5.26b) ha mostrato valori più elevati nella stazione R192 (47%) rispetto alle altre due (36% e 29% nella N8 e N3 rispettivamente). Generalmente la dominanza di proteine indica la presenza di materiale detritale fresco, che dalle nostre osservazioni sembrerebbe essere più abbondante nella zona più vicina allo scarico. Tuttavia in tutte e tre le stazioni investigate i valori risultano  $< 1$ , in accordo con quelli osservati generalmente nel Mar Ligure (Fabiano et al., 1995; Albertelli et al., 1999; Dell'Anno et al., 2002; Pusceddu et al., 2007).



**Figura 5.26: a) Rapporto proteine:carboidrati (PRT:CHO) e b) contributo percentuale del carbonio proteico al carbonio biopolimerico totale (PRT/BPC%) nei sedimenti superficiali delle stazioni R192, N8 e N3.**

Per quanto riguarda la componente autotrofa della materia organica, rappresentata dai fitopigmenti (somma di clorofilla-a e feopigmenti) abbiamo osservato concentrazioni più alte nella stazione N3, posizionata a maggiore distanza dallo scarico ( $7.54 \pm 0.10 \mu\text{g g}^{-1}$ ) rispetto le altre due stazioni, R192 e N8, dove le concentrazioni erano  $2.60 \pm 0.20$  e  $4.23 \pm 0.10 \mu\text{g g}^{-1}$  rispettivamente (Figura 5.27a). Lo stesso andamento è stato osservato per i valori del contributo del carbonio autotrofo al carbonio biopolimerico totale (Figura 5.27b) che mostra il minimo valore nella stazione R192 (3.3%) e il massimo nella N3 (9.4%). Questi valori confermano le condizioni eutrofiche del sistema, poiché in tali condizioni il contributo della componente autotrofa risulta molto basso poiché il carbonio biopolimerico risulta meno dipendente dagli input di materia organica primaria fresca prodotta in situ, indicando una dominanza di materia organica detritale o di natura eterotrofa (Dell'Anno et al., 2002; Pusceddu et al., 2009; 2011). I valori più bassi li ritroviamo nelle stazioni più vicine allo scarico, infatti generalmente un basso contributo della componente autotrofa è caratteristico proprio di aree che ricevono input antropici, come aree industriali, aree soggette a traffico marittimo o input terrestri come zone di estuario (Dell'Anno et al., 2002; Pusceddu et al., 2011).



**Figura 5.27: a) Concentrazione di fitopigmenti totali e b) contributo percentuale del carbonio autotrofo al carbonio biopolimerico totale (CPE/BPC%) nei sedimenti superficiali delle stazioni R192, N8 e N3.**

**Tabella 5.8: Concentrazioni di clorofilla-a (CHL-a), feopigmenti (FEO) e fitopigmenti totali (CPE) e rapporto proteine:carboidrati (PRT:CHO), contributo del carbonio proteico al carbonio biopolimerico (PRT/BPC%) e contributo del carbonio autotrofo al carbonio biopolimerico totale (CPE/BPC%) nei sedimenti superficiale delle stazioni R192, N8 e N3**

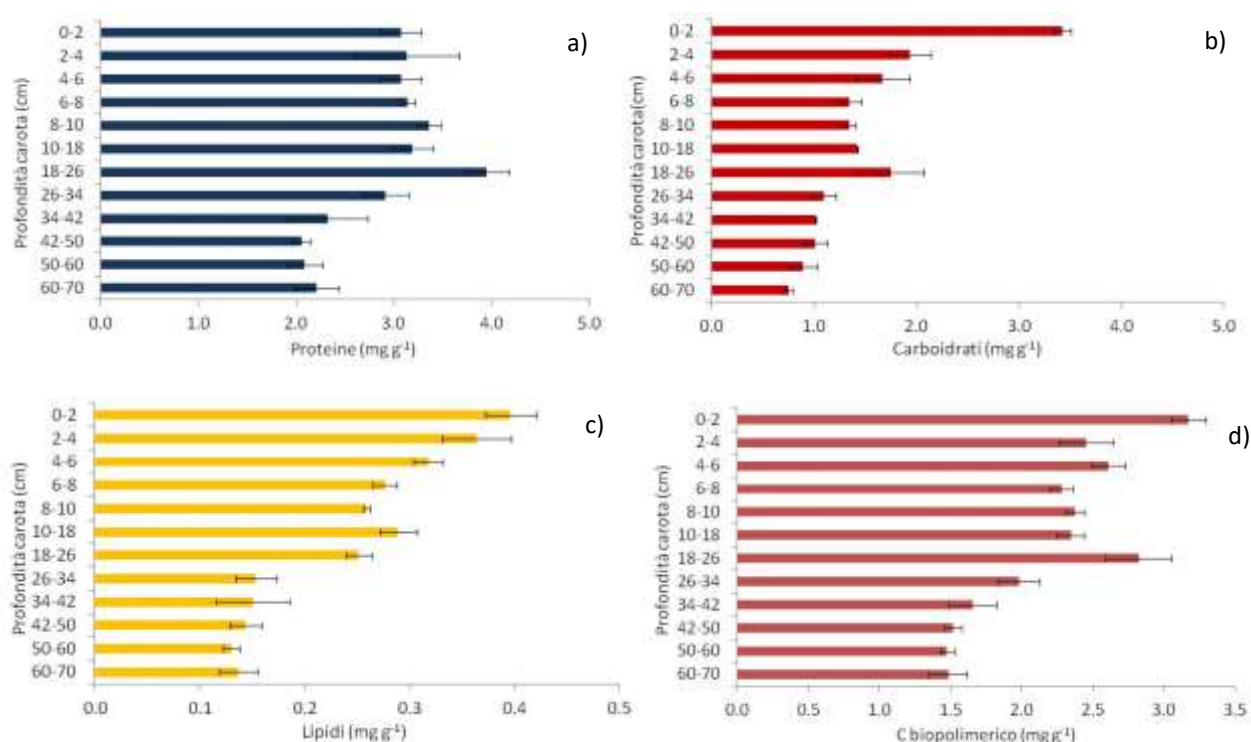
Stazione	CHL-a ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		FEO ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		CPE ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		PRT:CHO	PRT/BPC (%)	CPE/BPC (%)
	avg	sd	avg	sd	avg	sd			
R192	1.62 $\pm$ 0.10		0.97 $\pm$ 0.10		2.60 $\pm$ 0.20		0.90	47.4	3.27
N8	1.46 $\pm$ 0.10		2.76 $\pm$ 0.10		4.23 $\pm$ 0.10		0.68	36.1	5.61
N3	3.29 $\pm$ 0.10		4.25 $\pm$ 0.60		7.54 $\pm$ 0.10		0.44	29.6	9.38

#### **5.4.8. Risultati della quantità e qualità della materia organica lungo il profilo verticale dei sedimenti**

Nella stazione R192 abbiamo osservato che le concentrazioni di tutte le componenti biochimiche della materia organica mostravano una significativa riduzione al di sotto dei 30 cm di sedimento rispetto agli strati sovrastanti (Tabella 5.9). Le concentrazioni di proteine hanno mostrato valori più elevati negli strati di sedimento compresi tra 0 e 26 cm, con un massimo tra i 18 e 26 cm ( $3.95 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$ ), rispetto agli strati sottostanti, dove è stato trovato il valore minimo di  $2.05 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$  alla profondità compresa tra 42 e 50 cm (Figura 5.28a). Le concentrazioni dei carboidrati (Figura 5.28b) erano più alte nei primi due centimetri di sedimento ( $3.42 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$ ) rispetto agli strati più profondi e raggiungevano le più basse concentrazioni negli ultimi dieci centimetri ( $0.75 \pm 0.00 \text{ mg g}^{-1}$ ). Anche le concentrazioni dei lipidi (Figura 5.28c) hanno mostrato una significativa riduzione andando dagli strati più superficiali ( $0.40 \pm 0.00 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 0-2 cm) a quelli più profondi ( $0.13 \pm 0.00 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 50-60 cm). Infine il carbonio biopolimerico (Figura 5.28d) rispecchiava l'andamento delle tre componenti mostrando concentrazioni più elevate nei primi due centimetri ( $3.17 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$ ) e una significativa riduzione lungo il profilo verticale del sedimento fino a raggiungere concentrazioni di  $1.47 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 50-60 cm. Tuttavia è stato osservato un aumento di concentrazione nello strato 18-26 cm ( $2.82 \pm 0.20 \text{ mg g}^{-1}$ ) probabilmente causato dal picco di proteine trovato a questa profondità all'interno del sedimento.

**Tabella 5.9: Concentrazioni di proteine (PRT), carboidrati (CHO), lipidi (LIP) e carbonio biopolimerico (BPC) lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione R192**

Strato (cm)	PRT (mg g <sup>-1</sup> )		CHO (mg g <sup>-1</sup> )		LIP (mg g <sup>-1</sup> )		BPC (mg g <sup>-1</sup> )	
	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd
0-2	3.07 ± 0.2		3.42 ± 0.1		0.40 ± 0.0		3.17 ± 0.1	
2-4	3.13 ± 0.5		1.93 ± 0.2		0.36 ± 0.0		2.45 ± 0.2	
4-6	3.07 ± 0.2		1.67 ± 0.3		0.32 ± 0.0		2.61 ± 0.1	
6-8	3.14 ± 0.1		1.34 ± 0.1		0.28 ± 0.0		2.28 ± 0.1	
8-10	3.36 ± 0.1		1.34 ± 0.1		0.26 ± 0.0		2.38 ± 0.1	
10-18	3.19 ± 0.2		1.42 ± 0.0		0.29 ± 0.0		2.35 ± 0.1	
18-26	3.95 ± 0.2		1.75 ± 0.3		0.25 ± 0.0		2.82 ± 0.2	
26-34	2.91 ± 0.2		1.09 ± 0.1		0.15 ± 0.0		1.98 ± 0.1	
34-42	2.32 ± 0.4		1.01 ± 0.0		0.15 ± 0.0		1.66 ± 0.2	
42-50	2.05 ± 0.1		1.01 ± 0.1		0.14 ± 0.0		1.52 ± 0.1	
50-60	2.09 ± 0.2		0.89 ± 0.1		0.13 ± 0.0		1.47 ± 0.1	
60-70	2.21 ± 0.2		0.75 ± 0.0		0.14 ± 0.0		1.48 ± 0.1	

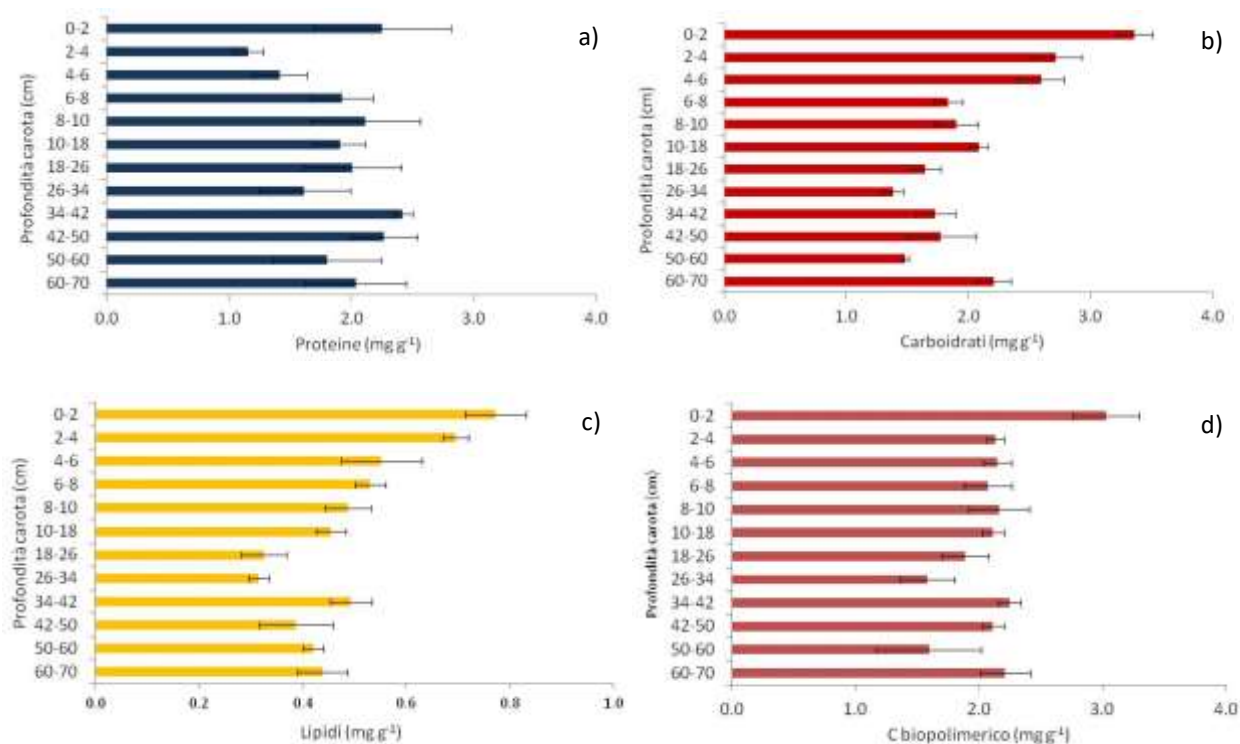


**Figura 5.28: Concentrazione di a) proteine, b) carboidrati, c) lipidi e d) carbonio biopolimerico lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione R192**

Nella stazione N8 le concentrazioni delle componenti biochimiche non hanno mostrato tutte lo stesso andamento (Tabella 5.10). Non abbiamo riscontrato differenze significative nelle concentrazioni delle proteine lungo il profilo verticale (da  $1.16 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 2-4 cm a  $2.42 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 34-42 cm), ad eccezione di un significativo decremento passando dai primi due ai secondi due centimetri (Figura 5.29a). Sia carboidrati che lipidi (Figura 5.29b,c) hanno mostrato invece un significativo decremento andando dalla superficie verso gli strati più profondi del sedimento. Le massime concentrazioni di carboidrati e lipidi le abbiamo trovata nei primi due centimetri ( $3.36 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0.77 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  rispettivamente) e le minime tra 26 e 34 cm ( $1.38 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0.31 \pm 0.0 \text{ mg g}^{-1}$  rispettivamente). Il carbonio biopolimerico (Figura 5.29d) ha mostrato valori più elevati nei primi centimetri ( $3.03 \pm 0.3 \text{ mg g}^{-1}$ ) rispetto a quelli sottostanti, tuttavia non è evidente un decremento significativo con la profondità (valore minimo  $1.58 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$  ritrovato nello strato 26-34 cm).

**Tabella 5.10: Concentrazioni di proteine (PRT), carboidrati (CHO), lipidi (LIP) e carbonio biopolimerico (BPC) lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione N8**

Strato (cm)	PRT (mg g <sup>-1</sup> )		CHO (mg g <sup>-1</sup> )		LIP (mg g <sup>-1</sup> )		BPC (mg g <sup>-1</sup> )	
	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd
0-2	2.25 ± 0.6		3.36 ± 0.2		0.77 ± 0.1		3.03 ± 0.3	
2-4	1.16 ± 0.1		2.71 ± 0.2		0.69 ± 0.0		2.13 ± 0.1	
4-6	1.42 ± 0.2		2.60 ± 0.2		0.55 ± 0.1		2.15 ± 0.1	
6-8	1.92 ± 0.3		1.83 ± 0.1		0.53 ± 0.0		2.07 ± 0.2	
8-10	2.12 ± 0.4		1.90 ± 0.2		0.49 ± 0.0		2.16 ± 0.2	
10-18	1.91 ± 0.2		2.08 ± 0.1		0.45 ± 0.0		2.11 ± 0.1	
18-26	2.01 ± 0.4		1.64 ± 0.1		0.33 ± 0.0		1.89 ± 0.2	
26-34	1.62 ± 0.4		1.38 ± 0.1		0.31 ± 0.0		1.58 ± 0.2	
34-42	2.42 ± 0.1		1.72 ± 0.2		0.49 ± 0.0		2.25 ± 0.1	
42-50	2.27 ± 0.3		1.77 ± 0.3		0.39 ± 0.2		2.11 ± 0.1	
50-60	1.80 ± 0.4		1.48 ± 0.0		0.42 ± 0.0		1.59 ± 0.4	
60-70	2.04 ± 0.4		2.21 ± 0.1		0.44 ± 0.0		2.21 ± 0.2	

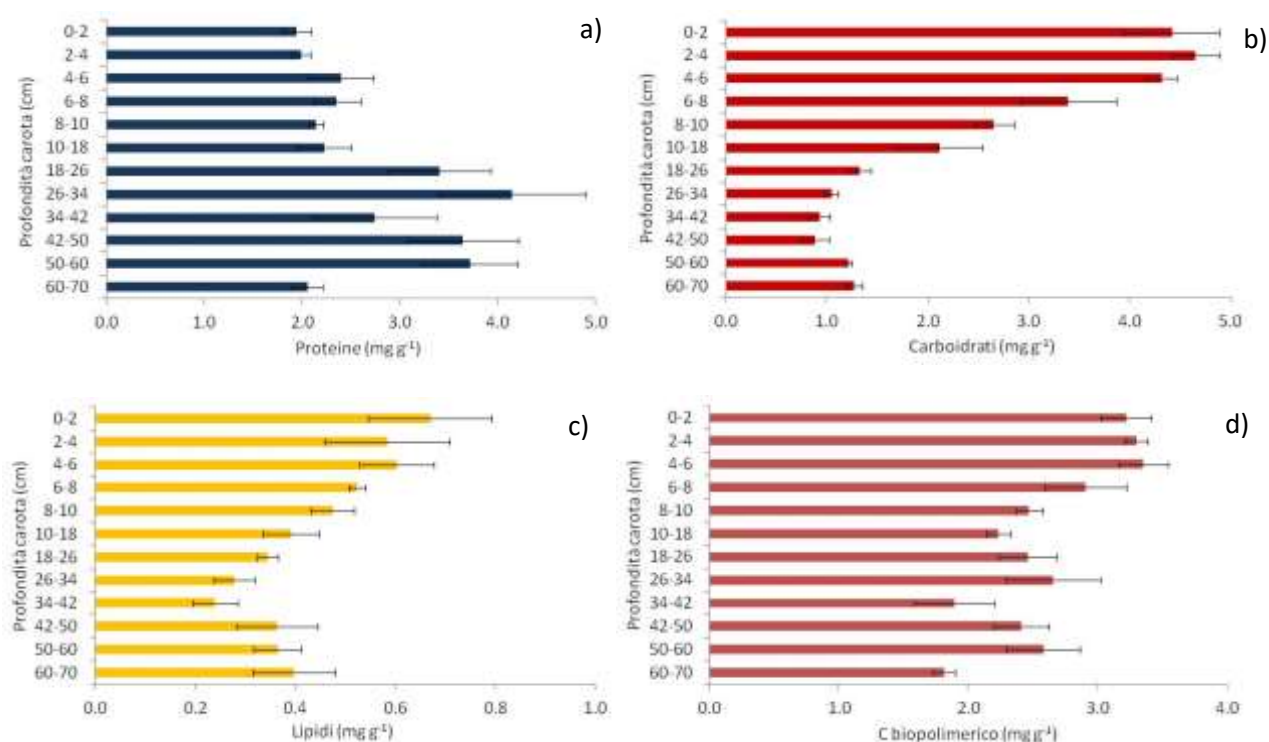


**Figura 5.29: Concentrazione di a) proteine, b) carboidrati, c) lipidi e d) carbonio biopolimerico lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione N8**

Anche nella stazione N3 abbiamo osservato un significativo decremento delle componenti biochimiche lungo il profilo verticale, ad eccezione delle proteine (Tabella 5.11). Queste ultime hanno mostrato concentrazioni più basse nei primi centimetri, con un valore minimo di  $1.95 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 0-2 cm, rispetto agli strati più profondi, che mostrano un valore massimo di  $3.65 \pm 0.6 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 42-50 cm (Figura 5.30a). Le concentrazioni di carboidrati e (Figura 5.30b,c) mostrano una significativa riduzione andando dagli strati più superficiali a quelli più profondi. I valori dei carboidrati erano compresi tra  $0.88 \pm 0.1$  e  $4.64 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$  negli strati 42-50 cm e 2-4 cm rispettivamente, mentre i lipidi hanno mostrato un valore minimo di  $0.24 \pm 0.0 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 34-42 cm e un valore massimo di  $0.67 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  nei primi due centimetri. Anche per quanto riguarda il carbonio biopolimerico (Figura 5.30d) abbiamo trovato valori più elevati nei primi centimetri (valore massimo  $3.36 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$  nello strato 4-6 cm) rispetto a quelli più profondi (valore minimo  $1.81 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  nell'ultimo strato).

**Tabella 5.11: Concentrazioni di proteine (PRT), carboidrati (CHO), lipidi (LIP) e carbonio biopolimerico (BPC) lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione N8**

Strato (cm)	PRT (mg g <sup>-1</sup> )		CHO (mg g <sup>-1</sup> )		LIP (mg g <sup>-1</sup> )		BPC (mg g <sup>-1</sup> )	
	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd
0-2	1.95 ± 0.1		4.41 ± 0.5		0.67 ± 0.1		3.22 ± 0.2	
2-4	1.99 ± 0.1		4.64 ± 0.2		0.58 ± 0.1		3.30 ± 0.1	
4-6	2.40 ± 0.3		4.32 ± 0.2		0.60 ± 0.1		3.36 ± 0.2	
6-8	2.36 ± 0.2		3.39 ± 0.5		0.52 ± 0.0		2.90 ± 0.3	
8-10	2.15 ± 0.1		2.65 ± 0.2		0.47 ± 0.0		2.47 ± 0.1	
10-18	2.23 ± 0.3		2.11 ± 0.4		0.39 ± 0.1		2.23 ± 0.1	
18-26	3.40 ± 0.5		1.33 ± 0.1		0.35 ± 0.0		2.46 ± 0.2	
26-34	4.15 ± 0.7		1.04 ± 0.1		0.28 ± 0.0		2.66 ± 0.4	
34-42	2.75 ± 0.6		0.92 ± 0.1		0.24 ± 0.0		1.89 ± 0.3	
42-50	3.65 ± 0.6		0.88 ± 0.1		0.36 ± 0.1		2.41 ± 0.2	
50-60	3.62 ± 0.5		1.21 ± 0.0		0.36 ± 0.0		2.58 ± 0.3	
60-70	2.06 ± 0.2		1.27 ± 0.1		0.40 ± 0.1		1.81 ± 0.1	

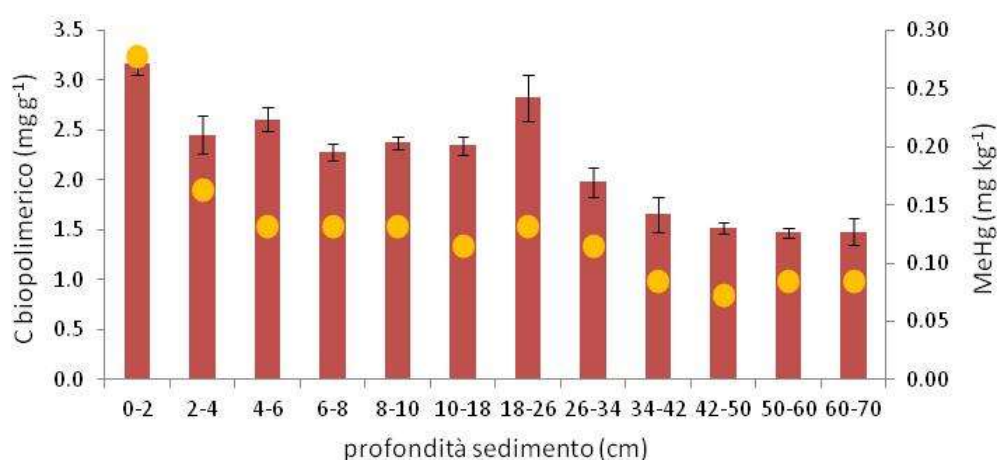


**Figura 5.30: Concentrazione di a) proteine, b) carboidrati, c) lipidi e d) carbonio biopolimerico lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione N3**

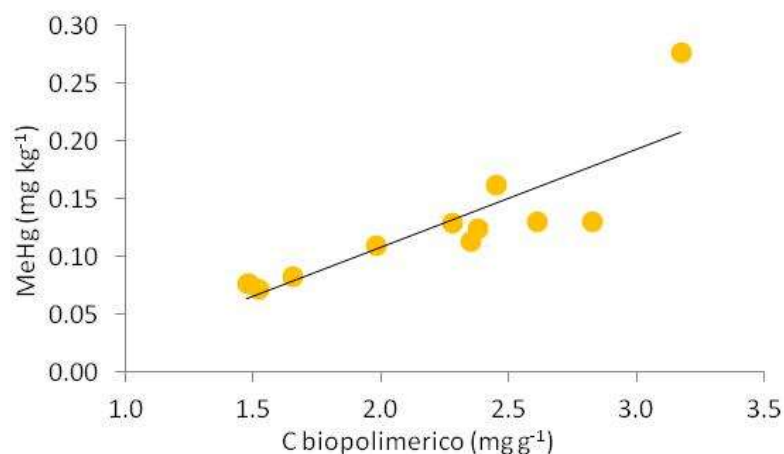
Il decremento delle concentrazioni delle componenti biochimiche della materia organica lungo il profilo del sedimento osservato in questo studio risulta in accordo con la letteratura che mostra generalmente la diminuzione della materia organica con l'aumentare della profondità del sedimento mostrando un arricchimento in superficie (Pusceddu et al., 2003; 2009). Tuttavia possiamo osservare elevate concentrazioni fino a profondità elevate (~ 30 cm), che possono rappresentare un accumulo di materia organica in quest'area nel corso degli anni.

Esiste una correlazione tra concentrazione della materia organica nei sedimenti e i tassi di metilazione del mercurio (Lambertsson & Nilsson, 2006). In generale il tasso di metilazione è massimo quando la materia organica ed i solfati sono sufficientemente abbondanti da stimolare il metabolismo dei batteri solfato riduttori (Lambertsson & Nilsson, 2006). Alla luce di questo siamo andati ad indagare se esiste una correlazione tra le concentrazioni di carbonio biopolimerico e il metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento delle stazioni investigate.

Nella stazione R192 abbiamo osservato una correlazione significativa ( $y = 0.08x - 0.06$ ;  $R^2 = 0.72$ ) tra concentrazione di carbonio biopolimerico e quella di metilmercurio (Figure 5.31 e 5.32).

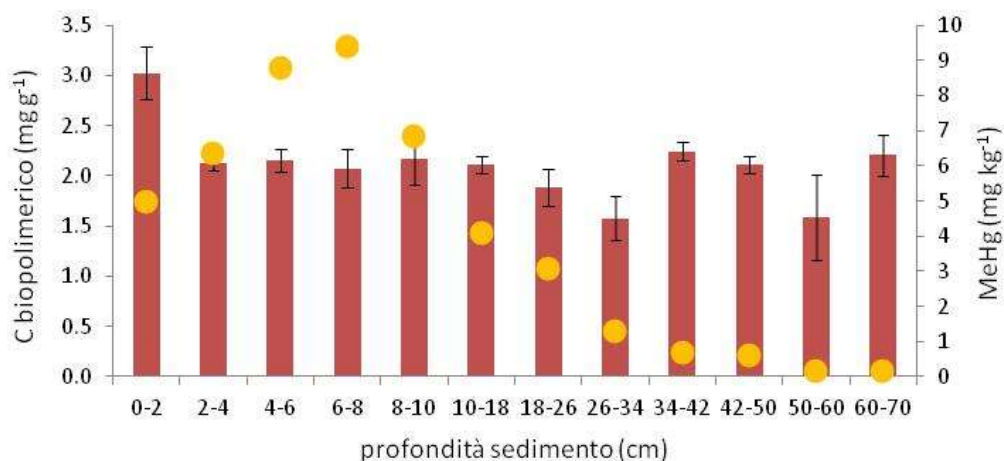


**Figura 5.31: Concentrazioni di carbonio biopolimerico e metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento (0-70 cm) nella stazione R192**

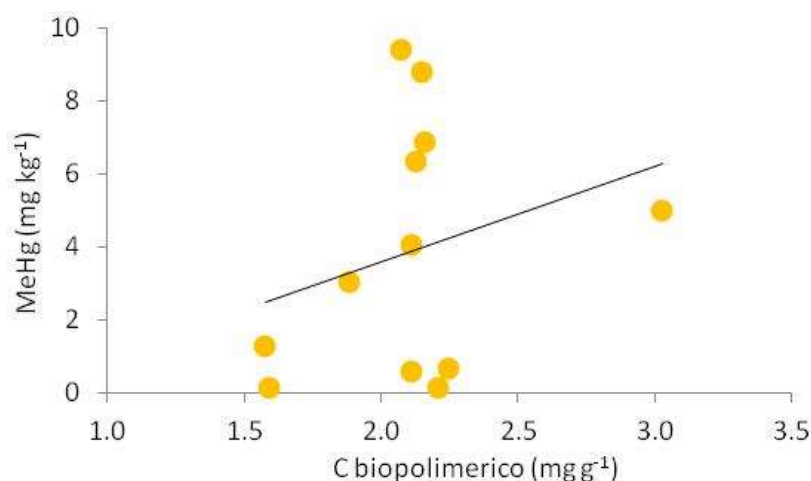


**Figura 5.32: Regressione lineare tra biopolimerico e metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento (0-70 cm) nella stazione R192**

Nella stazione N8 invece questa correlazione non è stata riscontrata ( $y = 2.6x - 1.7$ ;  $R^2 = 0.1$ ; Figure 5.33 e 5.34). Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che questa è la stazione con livelli di mercurio più elevati (20 – 33  $\mu\text{g/kg}$  registrati tra 0 e 10 cm), quindi potrebbe essere soprattutto la concentrazione di mercurio ad influenzare la distribuzione del metilmercurio lungo il profilo sedimentario (Lambertsson & Nilsson, 2006).

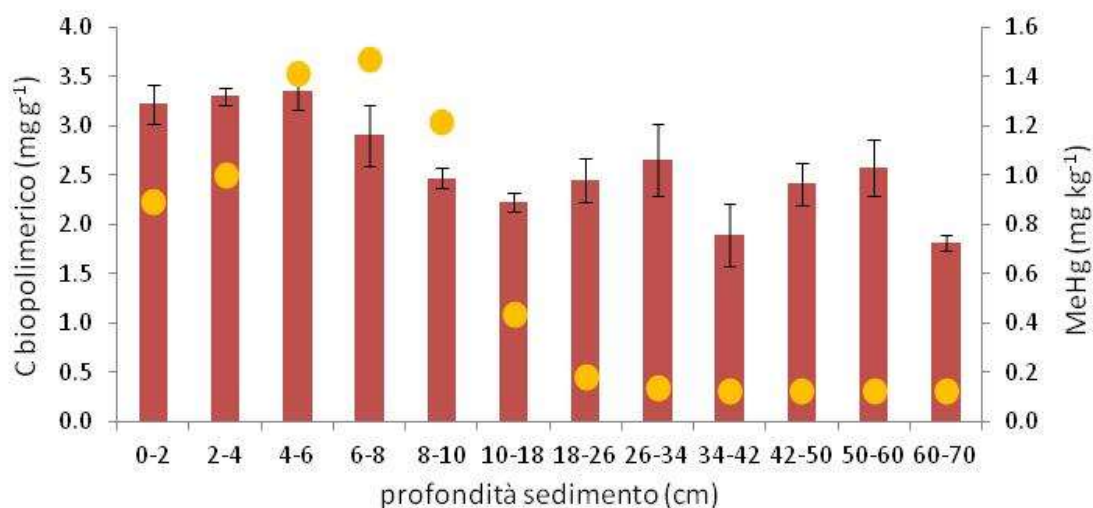


**Figura 5.33: Concentrazioni di carbonio biopolimerico e metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento (0-70 cm) nella stazione N8**

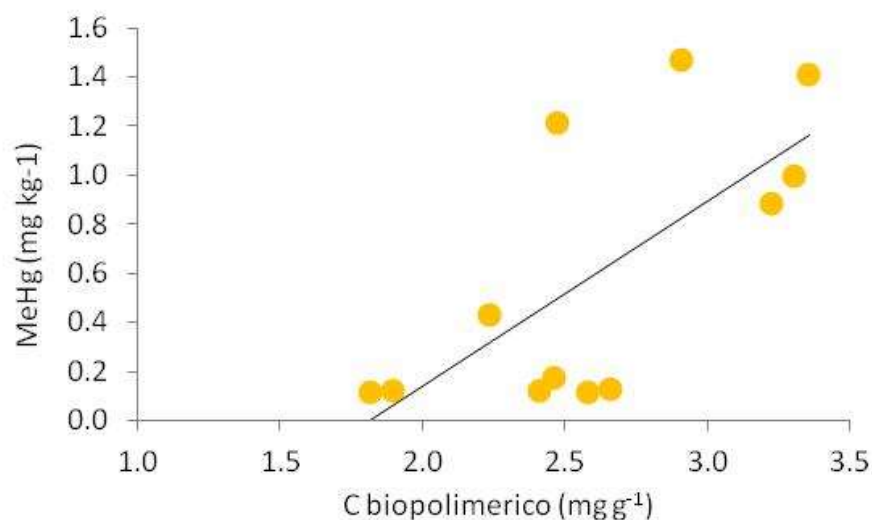


**Figura 5.34** Regressione lineare tra biopolimerico e metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento (0-70 cm) nella stazione N8

Ritroviamo nuovamente una correlazione positiva tra carbonio biopolimerico e metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento della carota prelevata nella stazione N3 ( $y = 0.75x - 1.37$ ;  $R^2 = 0.48$ ; Figure 5.35 e 5.36). Tuttavia la correlazione risulta meno significativa rispetto alla stazione R192, probabilmente a causa del fatto che nella stazione N3 le concentrazioni di mercurio che possono influenzare a loro volta la distribuzione del metilmercurio sono maggiori rispetto a quelle ritrovate nella stazione R192 (tra 1.6 e 2.3  $\mu\text{g/kg}$  in N3 e tra 0.1 e 1.15  $\mu\text{g/kg}$  in R192 nei primi 10 cm).



**Figura 5.35:** Concentrazioni di carbonio biopolimerico e metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento (0-70 cm) nella stazione N3



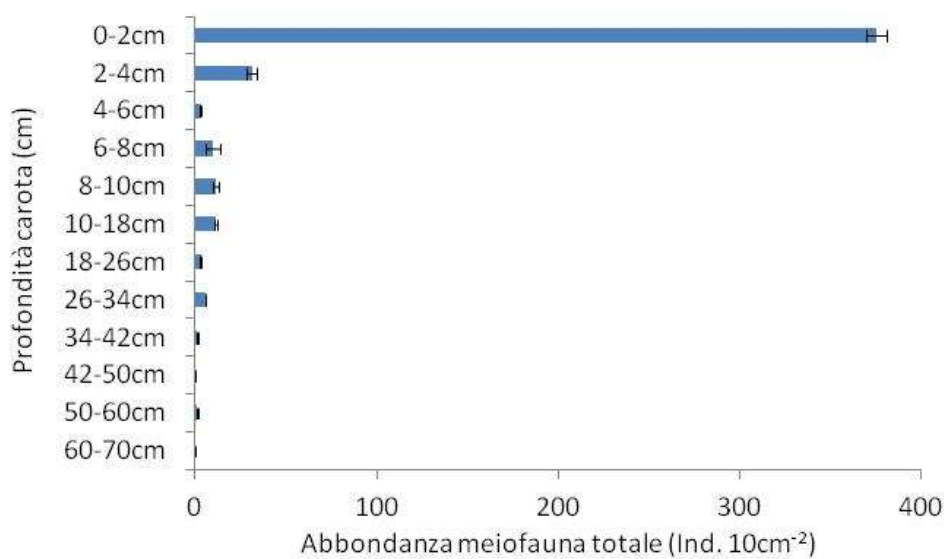
**Figura 5.36: Regressione lineare tra biopolimerico e metilmercurio lungo il profilo verticale del sedimento (0-70 cm) nella stazione N3**

#### **5.4.9. Risultati meiofauna lungo il profilo verticale del sedimento**

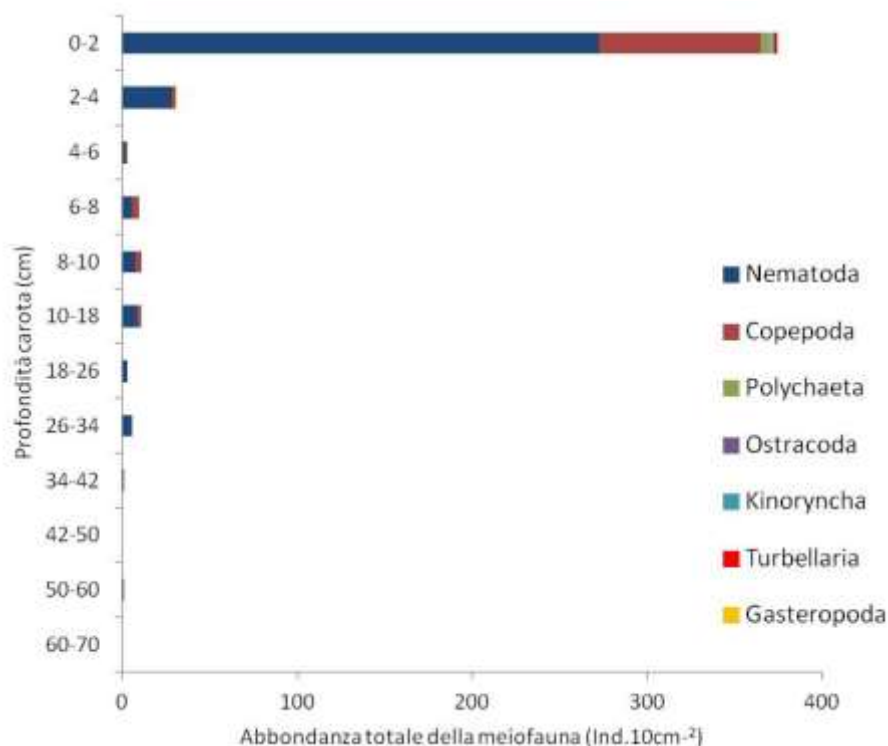
Lo studio della comunità della meiofauna che colonizza il sedimento nella stazione R192, prossima allo scarico della fabbrica Solvay, ha messo in luce una significativa riduzione nelle abbondanze lungo il profilo verticale del sedimento (Tabella 5.12 e Figura 5.37). Abbiamo osservato abbondanze totali significativamente più elevate nei primi due centimetri di sedimento, con valori di  $375.1 \pm 10.3$  ind.  $10\text{ cm}^{-2}$ , rispetto agli strati sottostanti, dove le abbondanze diminuivano gradualmente da  $31.0 \pm 4.7$  ind.  $10\text{ cm}^{-2}$  nello strato 2-4 cm fino ad arrivare a 0 individui negli strati 42-50 cm e 60-70 cm. Lo stesso andamento è stato riscontrato per i taxa principali, quali nematodi e copepodi, mentre gli altri taxa meno abbondanti sono stati ritrovati quasi esclusivamente nei primi due centimetri (Tabella 5.12 e Figura 5.38). Infatti anche il numero di taxa, che può essere usato come misura di diversità, è risultato essere significativamente più elevato nei primi due centimetri di sedimento dove sono stati ritrovati in media  $5.5 \pm 1.5$  taxa rispetto agli strati sottostanti (da 0 taxa negli strati 42-50 cm e 60-70 cm a  $2.5 \pm 0.5$  taxa nello strato 10-18 cm; Tabella 5.12 e Figura 5.39).

**Tabella 5.12: Numero di taxa, abbondanze totali e dei singoli taxa della meiofauna lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione R192**

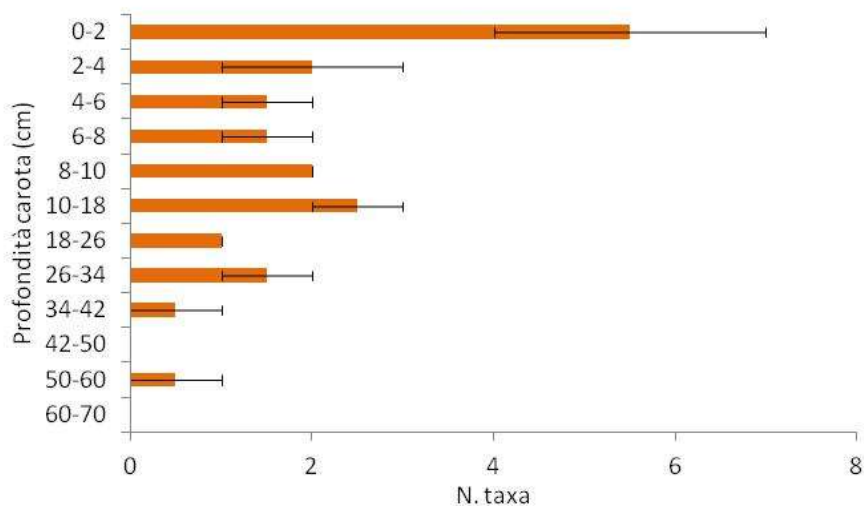
Strato (cm)	N.taxa		Abbondanza totale		Nematodi		Copepodi		Policheti		Ostracodi		Chinorinchi		Turbellari		Gasteropodi	
	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd
0-2	5.5 ± 1.5		375.1 ± 10.3		272.6 ± 7.5		92.1 ± 3.8		5.6 ± 1.9		0.9 ± 0.9		1.9 ± 0.0		0.9 ± 0.9		0.9 ± 0.9	
2-4	2.0 ± 1.0		31.0 ± 4.7		28.2 ± 1.9		1.9 ± 1.9		0.0		0.0		0.0		0.0		0.9 ± 0.9	
4-6	1.5 ± 0.5		2.8 ± 0.9		1.9 ± 0.0		0.9 ± 0.9		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
6-8	1.5 ± 0.5		9.4 ± 7.5		5.6 ± 3.8		3.8 ± 3.8		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
8-10	2.0 ± 0.0		11.3 ± 3.8		7.5 ± 3.8		3.8 ± 0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
10-18	2.5 ± 0.5		11.3 ± 1.9		8.5 ± 3.8		1.9 ± 0.0		0.0		0.0		0.9 ± 0.9		0.0		0.0	
18-26	1.0 ± 0.0		2.8 ± 0.9		2.8 ± 0.9		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
26-34	1.5 ± 0.5		5.6 ± 1.9		5.6 ± 1.9		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
34-42	0.5 ± 0.5		0.9 ± 0.9		0.9 ± 0.9		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
42-50	0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
50-60	0.5 ± 0.5		0.9 ± 0.9		0.9 ± 0.9		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
60-70	0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	



**Figura 5.37: Abbondanza totale della meiofauna lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione R192**



**Figura 5.38: Abbondanza relativa dei singoli taxa della meiofauna lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione R192**



**Figura 5.39: Numero di taxa della meiofauna lungo il profilo verticale (da 0 a 70 cm) della carota di sedimento nella stazione R192**

Nei primi due centimetri di sedimento la comunità risultava essere dominata dal taxon dei nematodi, che rappresentavano il 73%, seguiti dai copepodi e policheti che rappresentavano rispettivamente il 25% e il 2%, e poi dagli altri taxa (kinorhyncha, ostracoda, turbellaria e gastropoda) che rappresentavano da 0.25 a 0.5% della abbondanza totale. Scendendo lungo il profilo verticale

abbiamo trovato per lo più nematodi e copepodi fino ad una profondità di 18 cm, al di sotto della quale erano presenti esclusivamente nematodi (Figura 5.38)

Le abbondanze della meiofauna presenti nella stazione posizionata vicino allo scarico dello stabilimento Solvay hanno mostrato valori bassi ma comunque confrontabili a quelle trovate da altri autori in aree del Mar Ligure a profondità confrontabili (Albertelli et al., 1999; Baraldi et al., 2003; Cerrano et al., 2009). La dominanza di nematodi nella comunità di meiofauna può essere spiegata dal fatto che i nematodi risultano il taxon dominante in sedimenti fangosi (Danovaro e Fraschetti, 2002; Giere, 2009), infatti in questa stazione il sedimento è risultato di natura fangosa e argillosa (Capitolo 5.3 Analisi granulometriche). Abbiamo ritrovato organismi anche negli strati sedimentari più profondi, tuttavia nonostante la disponibilità di risorse trofiche le abbondanze sono risultate diminuire drasticamente lungo il profilo sedimentario. Questo può essere spiegato principalmente dalla diminuzione dell'ossigeno negli strati più profondi (Shirayama, 1984; Vanreusel et al., 1995; Danovaro et al., 2003). La scomparsa degli altri taxa lungo il profilo verticale del sedimento può essere dovuta al fatto che i nematodi rappresentano uno dei taxa più resistenti in mancanza di ossigeno, mentre altri taxa, come ad esempio i copepodi sono più sensibili alla diminuzione dell'ossigeno e tendono a rimanere confinati negli strati superficiali più ossigenati (Neira et al., 2001; Wetzel et al., 1995; 2002).

---

#### *5.4.10. Confronto con studi precedenti*

Tra le indagini svolte negli anni precedenti abbiamo solo informazioni riguardo il carbonio organico totale nei sedimenti (TOC; ENVIRON 2012), ma non ci sono dati riguardo il contenuto di materia organica in termini di concentrazione di proteine, carboidrati, lipidi e carbonio biopolimerico. I valori elevati di concentrazione della materia organica possono essere spiegati dal fatto che le stazioni analizzate sono posizionate nelle vicinanze dello scarico dello stabilimento, che rappresenta il recapito finale degli scarichi di tutte le unità produttive dello stabilimento (Clorometani, Elettrolisi, Perossidati, Sodiera e Cloruro di calcio) (ARPAT, 2014) ed è caratterizzato da un elevato contenuto di solidi sospesi. Nel Giugno 2013, ARPAT ha stimato che, a partire dal 1912 attraverso lo scarico Solvay sono state rilasciate oltre 13.000.000 tonnellate di solidi sospesi che possono aver determinato un accumulo di materia organica nel sedimento nel corso degli anni.

Nonostante il Mar Ligure rappresenti un sistema oligotrofico (Fabiano et al., 1995; Dell'Anno et al., 2002), concentrazioni confrontabili a quelle da noi osservate sono state trovate nel Golfo di Marconi, da Albertelli et al. (1999) in una zona di estuario a profondità confrontabili e lungo le coste liguri in sistemi altamente produttivi, come praterie di *Posidonia oceanica* (Danovaro et al., 1994; 1996) (Tabella 5.13).

Anche la meiofauna non è mai stata presa in considerazione in studi precedenti, ci sono solo alcune informazioni riguardo le comunità meiobentoniche che popolano i catini della Maloria (Huys & Todaro, 1997; Todaro, 1998; Todaro & Kristensen, 1998), con particolare attenzione sul taxon dei gastrotrichi (Todaro, 1998). Generalmente le abbondanze della meiofauna possono essere ridotte in ambienti fortemente arricchiti da materia organica (Gambi et al., 2009; Pusceddu et al., 2011). Un forte accumulo di materia organica, soprattutto se di origine detritale ed eterotrofa, può portare a profonde modifiche nei sedimenti, ad esempio ad una riduzione di ossigeno, che possono avere effetti negativi sulla meiofauna (Gambi et al., 2009; Pusceddu et al., 2009; 2011). Seppure basse, le abbondanze trovate da noi in quest'area sono risultate comunque confrontabili a quelle trovate in altri studi condotti nel Mar Ligure sia in zone di estuario (Albertelli et al., 1999) che in sedimenti naturali (Cerrano et al., 2009) a profondità simili, ma anche in sistemi altamente produttivi come le praterie di *Posidonia oceanica* (Danovaro et al., 1996) (Tabella 5.13)

La meiofauna costituisce un fondamentale anello della rete trofica poiché può rappresentare una fonte di cibo diretta ed è in grado di convogliare sostanza organica verso i consumatori di livelli trofici superiori, rendendo il detrito disponibile per i macroconsumatori (Giere, 2009). Le abbondanze relativamente basse della meiofauna osservate in questo studio sembrano non avere effetti negativi sulle comunità macrobentoniche, infatti dallo studio di queste ultime (Capitolo 5.3 Analisi macrozoobenthos) sono state ritrovate elevate abbondanze di organismi nella stessa stazione qui investigata (R192), anche più elevate rispetto ad altre stazioni. Inoltre il basso numero di organismi della meiofauna ci porta a pensare che questa componente bentonica potrebbe non avere, in questo sistema, una significativa influenza nel convogliare contaminanti dal sedimento agli organismi appartenenti ai livelli trofici superiori.

**Tabella 5.13: Dati di abbondanza di meiofauna e concentrazione di carbonio biopolimerico e fitopigmenti nei sedimenti in studi condotti nel Mar Tirreno (Campania e Liguria)**

Area di studio	Profondità (m)	Abbondanza meiofauna (ind. 10cm <sup>-2</sup> )	C Biopolimerico (mg g <sup>-1</sup> )	Fitopigmenti (µg g <sup>-1</sup> )	Fonte bibliografica
Golfo di Salerno (sedimenti naturali)	25	3000 – 7000		2.68 – 3.48	Sandulli e De Nicola 1991
Mar Ligure (Golfo Marconi; prateria di posidonia)	4		0.3 – 3.19	~ 1 – 18	Danovaro <i>et al.</i> 1994
Mar Ligure (Golfo Marconi; sedimenti naturali)	10	595 – 3463			Danovaro <i>et al.</i> 1995
Mar Ligure (Golfo Marconi; sedimenti naturali)	10		0.09 – 0.4	3.87 – 8.08	Fabiano <i>et al.</i> 1995
Mar Ligure (Golfo Marconi; prateria di posidonia)	4	236 – 1858	0.2 – 4.3		Danovaro <i>et al.</i> 1996
Mar Ligure (Golfo di Marconi; estuario)	20	611 ± 111	0.9 ± 0.3	1.8	Albertelli <i>et al.</i> 1999
Mar Ligure (Golfo di Marconi; estuario)	35	719 ± 470	3.5 ± 0.3	12.6	Albertelli <i>et al.</i> 1999
Mar Ligure (Golfo di Marconi; estuario)	60	670 ± 412	1.8 ± 0.1	8.2	Albertelli <i>et al.</i> 1999
Golfo di Gaeta (sedimenti naturali)	10	1137 – 2950	0.9 – 2.9	~ 5 – 25	Mirto <i>et al.</i> 2000
Mar Ligure sud orientale (area portuale)		340.6 ± 63.2			Baraldi <i>et al.</i> 2003
Mar Ligure (Portofino; sedimenti naturali)	67	330 – 370	0.5 – 2.5		Cerrano <i>et al.</i> 2009
Campania (sedimenti naturali)	50	0.9 – 1299.8	0.5 – 34.1	0.9 – 42.2	Pusceddu <i>et al.</i> 2011

## 6. ANALISI DEI POPOLAMENTI BENTONICI: LA PRATERIA A *POSIDONIA OCEANICA* E CARTOGRAFIA DELLE BIOCENOSI

### 6.1. Attività di campionamento della *Posidonia oceanica*

La prateria di *Posidonia oceanica*, ecosistema *climax* del piano infralitorale, risulta essere il sistema ambientale più vulnerabile alle alterazioni del comparto abiotico della fascia costiera a causa delle peculiari caratteristiche biologiche e della dinamica della prateria (lento ritmo di accrescimento e di recupero da disturbi esterni).

Per tali condizioni, a seguito di eventi naturali o antropici, una regressione della prateria diventa un evento quasi irreversibile. Il deperimento o la scomparsa delle praterie si convertirebbe in una destabilizzazione della fascia costiera che si presenterebbe sotto diversi aspetti primi su tutti l'impoverimento delle biocenosi e il conseguente abbattimento della biodiversità oltre che l'alterazione dell'equilibrio costiero in termini sedimentari e il conseguente aumento dei fenomeni di erosione dei litorali.

La caratterizzazione delle praterie di *Posidonia oceanica* è stata effettuata in accordo con la metodologia messa a punto da ISPRA (2012), che tende ad esaminare diversi aspetti (fenologia, lepidocronologia e biomassa) utili alla definizione dell'indice PREI, (*Posidonia oceanica Rapid Easy Index*), come specificato dalla Direttiva e dal decreto di classificazione dell'8 novembre 2010 n. 260.

L'indice PREI, proposto per la prima volta da GOBERT et al. (2009), include il calcolo di cinque descrittori: la densità della prateria (fasci/m<sup>2</sup>); la superficie fogliare fascio, (cm<sup>2</sup>/fascio); il rapporto tra la biomassa degli epifiti (mg/fascio) e la biomassa fogliare fascio (mg/fascio); la profondità del limite inferiore e la tipologia del limite inferiore. La densità della prateria, la superficie fogliare/fascio ed il rapporto tra la biomassa degli epifiti e la biomassa fogliare, vengono valutati alla profondità standard di 15 m, su substrato sabbia o matte; nei casi in cui lo sviluppo batimetrico della prateria non consenta il campionamento alla profondità standard, può essere individuata, motivandone la scelta, una profondità idonea al caso specifico.

Le praterie a *Posidonia oceanica* vengono monitorate nel piano infralitorale non influenzato da apporti d'acqua dolce significativi, ovvero nel macrotipo 3: bassa stabilità, siti costieri non

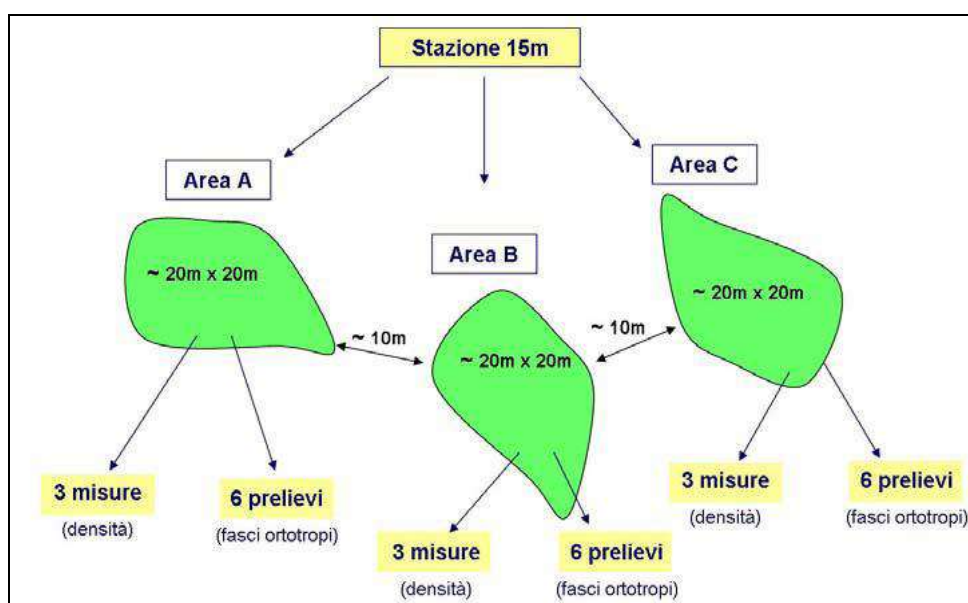
influenzati da apporti d'acqua dolce e continentale.

Il protocollo di campionamento adottato è quello proposto da ISPRA nel 2012 con “Scheda metodologica ISPRA per il calcolo dello stato ecologico secondo la metodologia PREI, Procedure di campionamento per la raccolta dati”.

Sulla prima stazione, posta sulla batimetrica dei -15 m, si è effettuato un campionamento di tipo gerarchico ovvero sono state individuate 3 aree 20m x 20m distanziate tra loro di almeno 10 m (Fig. 6.1).

Su ciascuna area sono state effettuate 3 repliche per le misure di densità e 6 repliche per i prelievi di fasci ortotropi.

Le repliche in una stessa area erano distanziate, tra di loro, di almeno 1 metro. Per ciascuna delle 3 aree, oltre alle misure e i prelievi di cui sopra, sono state effettuate stime relative a: % di ricoprimento di *P. oceanica*, tipo di substrato, continuità della prateria, % *matte* morta, % *Caulerpa racemosa* e *Caulerpa taxifolia*, % *Cymodocea nodosa*.



**Figura 6.1: Strategia di campionamento su *Posidonia oceanica* a -15 m**

La seconda e la terza stazione sono poste sul limite inferiore e su quello superiore della prateria, con repliche eseguite parallelamente alla linea di limite della prateria. Sono state effettuate 6 repliche per le misure di densità.

Oltre alle misure e i prelievi di cui sopra, sono state effettuate stime relative a: ricoprimento in % di *P. oceanica*, tipo di substrato, continuità della prateria, % *matte* morta, % *Caulerpa racemosa* e *Caulerpa taxifolia*, % *Cymodocea nodosa*, effettuate lungo la totalità del transetto. Anche in questo caso si è proceduto alla raccolta di 6 fasci ortotropi (Fig. 6.2).

I dati sensibili che sono stati rilevati in fase di campionamento in immersione sono di seguito riportati in tabella:

Parametro	Unità di misura	Sintesi
Continuità della prateria	1=continua 2=discontinua	1-2
Ricoprimento % <i>matte</i> morta	%	%
Ricoprimento % <i>P. oceanica</i> viva	%	%
Ricoprimento % <i>Caulerpa racemosa</i>	%	%
Ricoprimento % <i>Caulerpa taxifolia</i>	%	%
Ricoprimento % <i>Cymodocea nodosa</i>	%	%
Tipo di substrato	1= roccia 2=sabbia 3=matte 4=mista	1-2-3-4
Fonti di disturbo evidenti	1=presenza 2=assenza	1-2
Composizione prateria	1=pura 2=mista	1-2
Presenza alghe alloctone	<i>Caulerpa racemosa</i> 2= <i>Caulerpa taxifolia</i> 3=entrambi	1-2-3
Presenza fioritura	1=presenza 2=assenza	1-2
Densità dei fasci fogliari	Numero dei fasci fogliari per metro quadrato	Num/m <sup>2</sup>

Per il limite inferiore si aggiungono a queste osservazioni la misura della profondità e la tipologia del limite inferiore, definito secondo Meinesz & Laurent (1978), aggiornato da Pergent et al. (2005).

Una volta sul punto definitivo i due sub provvedevano inizialmente alla stima della copertura % della prateria, e subito dopo procedevano all'osservazione del tipo di prateria e/o di limite inferiore e constatavano la presenza/assenza di alghe alloctone, con riprese fotografiche.

Quindi si provvedeva al conteggio e al campionamento dei rizomi ortotropi, secondo il protocollo operativo previsto da ISPRA (2012). I campioni venivano quindi raccolti all'interno di sacchetti e retini (rizomi e foglie). I dati di campo venivano annotati in un apposita lavagnetta subacquea, una per ogni tipologia di prateria (Fig. 6.3).

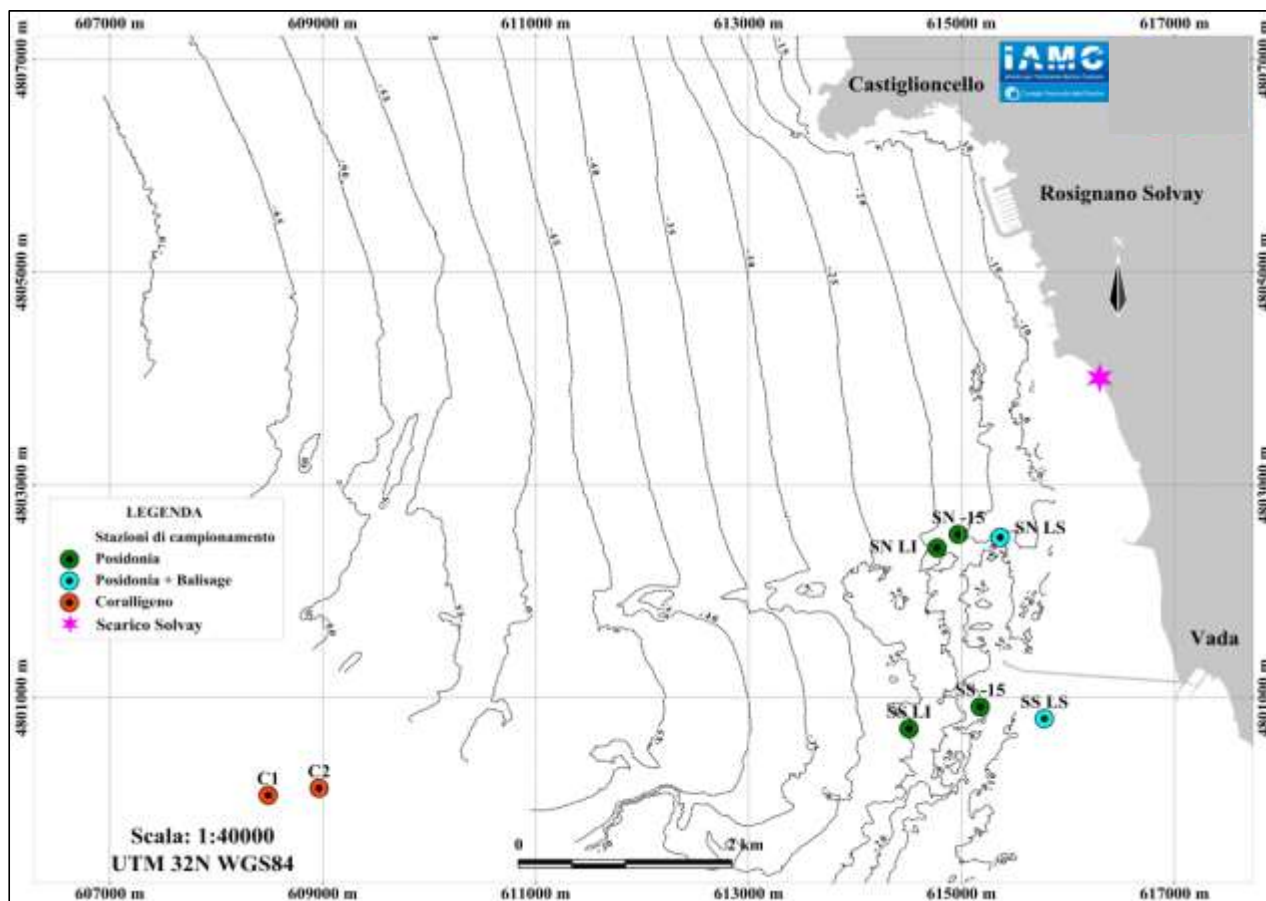


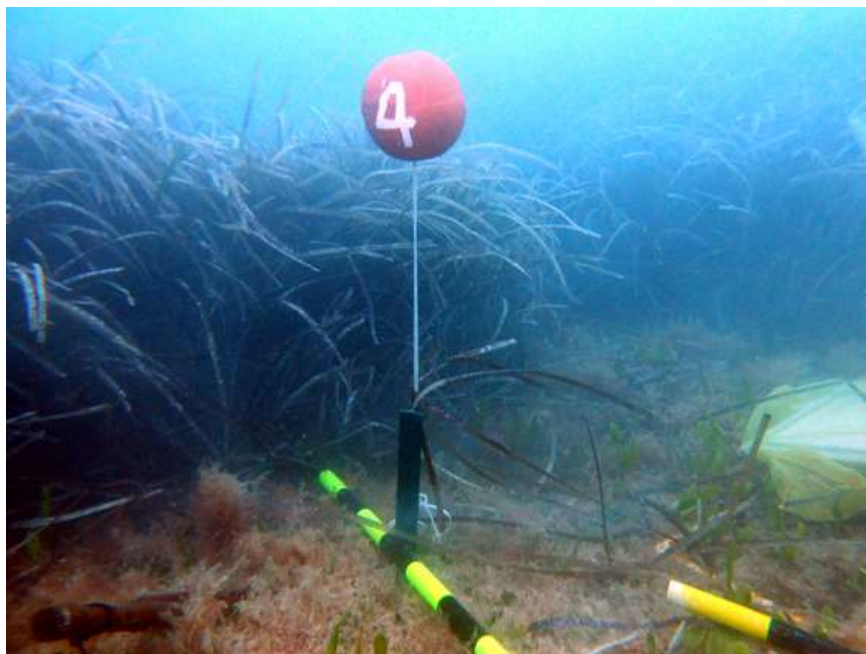
Figura 6.2: Ubicazione delle stazioni di campionamento su *Posidonia oceanica* e su *Coralligena*



Figura 6.3: Operatore subacqueo durante le osservazioni e le misure sulla prateria

Sui limiti superiori dei 2 transetti sono stati inoltre installati i *balisage*, in numero di 5 per ogni limite, con l'ausilio di picchetti metallici a cui erano collegate boette numerate.

Al termine dell'installazione si procedeva al rilievo della distanza del paletto dal limite della prateria, e alla ripresa fotografica da diverse angolazioni (Fig. 6.4).



**Figura 6.4: Balisage**

Sul paletto centrale di ogni balisage è stato fissato un data-logger per la misurazione in continuo di luce e temperatura (Fig. 119).

Concluse le indagini in campo i campioni, conservati in una miscela di acqua di mare e alcool etilico al 70%, sono stati portati in laboratorio per le indagini morfometriche, lepidocronologiche e di biomassa.

## **6.2. Analisi della prateria a *Posidonia oceanica***

I campioni di *Posidonia oceanica*, prelevati durante le indagini di campo, sono stati sottoposti ad analisi di laboratorio, dove sono stati innanzitutto isolati i fascicoli fogliari destinati all'analisi

fenologica, lepidocronologica e della biomassa fogliare e degli epifiti (Fig. 6.5).



**Figura 6.5: Campione di *Posidonia oceanica* per la fenologia**

I campioni prelevati alla profondità di -15 m erano composti in totale da 18 fascicoli fogliari, suddivisi in n. 3 aree, mentre quelli provenienti dal limite inferiore e dal limite superiore erano composti ciascuno da n. 6 fascicoli fogliari.

#### **6.2.1. Fenologia**

Ogni fascicolo veniva quindi dissezionato allo stereo-microscopio binoculare attraverso la separazione dell'involucro fogliare dal rizoma.

I ciuffi fogliari venivano aperti delicatamente con l'aiuto di una pinzetta, procedendo dalla foglia più esterna a quelle più interna, alternativamente a destra e a sinistra e disponendo le foglie in successione decrescente sul piano di lavoro. Da questa prima operazione si ricava il numero di foglie, sia totale che per classe:

- **Foglie adulte (A):** foglie possedenti la base.
- **Foglie intermedie (I):** foglie di lunghezza  $>5$  cm non possedenti la base
- **Foglie giovanili (J):** foglie  $<5$ cm non possedenti la base.

Dopo la separazione fra foglie adulte intermedia e giovanili, venivano effettuate le misure, con l'ausilio di metro da sarta millimetrato, che comprendevano:

- Lunghezza totale della foglia;
- Larghezza della foglia.
- Lunghezza della base o ligula (per le foglie adulte);
- Lunghezza parte bruna (ove presente);

Veniva inoltre annotata l'eventuale rottura dell'apice e la presenza di morsi di animali erbivori sulle lamine fogliari.

---

### **6.2.2. *Biomassa***

Le foglie venivano quindi sottoposte ad analisi per il calcolo della biomassa delle foglie e degli epifiti.

Queste misure, che rientrano nelle metriche previste per l'indice PREI, sono indicative della produzione primaria dell'apparato fogliare, mentre la biomassa degli epifiti rappresenta una sorta di schermo della luce solare per la foglia: il rapporto fra la biomassa degli epifiti e quella fogliare rappresenta quindi un indicatore dello stato di salute della prateria.

Innanzitutto si preparavano dei piccoli recipienti in carta stagnola, pesati e siglati, dove venivano sistemati:

- Il lembo della foglia adulta integra più esterna (ove presente);
- La base della foglia adulta integra più esterna (ove presente);
- I lembi delle altre foglie
- Gli epifiti prelevati dalle foglie

I recipienti venivano quindi collocati in una stufa (60°C per 48 ore) e quindi pesati con una bilancia analitica al decimillesimo di grammo, per determinarne il peso secco.

### 6.2.3. *Lepidocronologia*

In laboratorio i rizomi, in parte utilizzati per l'analisi fenologica e precedentemente numerati, venivano reidratati in acqua corrente e sciacquati per l'eliminazione di sabbia e detriti: quindi ne venivano scelti 9 per l'analisi lepidocronologica a -15 m, e 6 per il limite inferiore e superiore (ISPRA, 2012).

I rizomi venivano disposti sul bancone e inizialmente misurati, quindi con l'ausilio di pinzette, di uno stereo-microscopio e di un foglio di carta millimetrata, le scaglie attaccate al rizoma venivano staccate, alternativamente sui due lati, a partire da quella più distante dall'ultima foglia viva e successivamente numerate e disposte sul bancone.

Lo spessore delle scaglie veniva valutato sia manualmente che con l'ausilio di un calibro nei casi dubbi, e ogni volta che si raggiungeva un minimo di spessore, il rizoma veniva tagliato a livello dell'inserzione della scaglia con minimo di spessore. Si ottenevano così una serie di segmenti, o pezzi di rizoma, corrispondenti ai vari anni, delimitati dai punti di inserzione di due scaglie con spessore minimo, per i quali si misurava la lunghezza al mm con la carta millimetrata.

Veniva inoltre conservata la foglia adulta integra più vecchia, ove presente, di cui venivano prese le misure del lembo fogliare e della scaglia, nonché il loro peso secco.

I segmenti annuali di rizoma e le porzioni di foglia venivano poi inseriti in capsule Petri marcate, messi in stufa (70°C per 72 ore) e quindi pesati con una bilancia analitica al decimillesimo di grammo, per determinarne il peso secco.

## 6.3. Stato di salute della prateria a *Posidonia oceanica*

Diversi sono i parametri che vengono esaminati per comprendere lo stato di salute e il livello di qualità di una prateria di *Posidonia oceanica*.

I principali sono i parametri di macroripartizione, come la densità, la copertura % della prateria alla profondità di -15 m, e la profondità del limite inferiore, unitamente alle osservazioni sulla tipologia di quest'ultimo.

Tutti questi parametri, unitamente ad alcuni di quelli della microripartizione, come la superficie fogliare media per fascio (-15 m), e la biomassa di foglie ed epifiti (-15 m), entrano nel calcolo dell'indice PREI, che è uno dei parametri usati per valutare l'Indice di Stato Ecologico per quanto riguarda la qualità dei corpi idrici marini.

---

### 6.3.1. *Macroripartizione*

Per quanto riguarda la densità fascicolare è stata dapprima calcolata la media dei conteggi effettuati *in situ* (su un quadrato di 0.16 m<sup>2</sup>); quindi la densità è stata calcolata con la seguente formula ed espressa in N° di fasci/m<sup>2</sup>:

$$\text{Densità} = \frac{\text{N° medio fasci} \times 1 \text{ mq}}{0,16 \text{ mq}}$$

A partire da questi dati la prateria è stata quindi classificata in classi di densità, secondo un'apposita graduatoria introdotta da Giraud (1977):

- **Classe I** - oltre 700 fasci/m<sup>2</sup> - Prateria molto densa.
- **Classe II** - da 400 a 700 fasci/m<sup>2</sup> - Prateria densa.
- **Classe III** - da 300 a 400 fasci /m<sup>2</sup> - Prateria rada.
- **Classe IV** - da 150 a 300 fasci/m<sup>2</sup> - Prateria molto rada.
- **Classe V** - da 50 a 150 fasci/m<sup>2</sup> - Semiprateria.

Inoltre la prateria è stata classificata secondo il metodo introdotto da Pergent et al. (1995) che tiene conto della densità, ma anche della profondità in cui sono situate.

---

### 6.3.2. *Microripartizione - Fenologia*

Al termine delle operazioni di laboratorio sui fascicoli fogliari prelevati, i dati risultanti sono stati ordinati utilizzando un foglio elettronico Excel, e quindi effettuati i calcoli e le elaborazioni che hanno portato alla realizzazione di tabelle e grafici esplicativi.

Qui di seguito vengono elencate le metodologie di elaborazione per risalire ai parametri fenologici.

Il **numero medio di foglie per fascicolo** è un parametro che si ottiene dividendo il N° totale di foglie (A, I) rinvenute nel campione per il N° di fascicoli campionati; nelle 3 aree della prateria, utilizzando la seguente formula:

$$N^{\circ} (A, I) = \frac{N^{\circ} \text{ foglie (A, I)}}{N^{\circ} \text{ fasci}}$$

La **superficie totale media delle foglie per fascio** è un parametro che si ottiene effettuando la media, per ogni fascio delle 3 aree, della lunghezza delle foglie intermedie e giovanili moltiplicata per la media della larghezza (per convenzione si calcola su una sola faccia); si esprime in cm<sup>2</sup> e viene calcolata con la seguente formula:

$$\text{Sup. tot.} = \text{Media (Lungh. foglie (A, I) x Largh. foglie (A, I))}$$

La superficie totale media delle foglie per fascio della prateria a -15 m entra nel calcolo dell'indice PREI.

Il **L.A.I. o Indice fogliare** è un parametro derivato che consente di valutare la superficie fogliare presente in un determinato sito sull'unità di superficie, nel nostro caso 1 m<sup>2</sup>: per questo calcolo è necessario quindi conoscere la densità fascicolare. Questo parametro viene calcolato separatamente per le due diverse classi di foglie, intermedie (I) ed adulte (A), nonché globalmente (Tot.), utilizzando la seguente formula nella quale i valori di L.A.I. sono espressi in m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>:

$$\text{L.A.I. (Tot.)} = \frac{(\text{Densità} \times \text{Sup. (A, I)})}{N^{\circ} \text{ fascicoli}} \times \frac{1}{1 \text{ mq}}$$

Il **coefficiente "A"** rappresenta la percentuale di foglie rotte, che hanno cioè perduto la porzione apicale, per fascicolo, sul totale di quelle esaminate nel corso dell'analisi fenologica; il coefficiente "A" viene espresso come % sul totale delle foglie ed è il valore medio calcolato su ogni fascicolo

delle 3 aree della prateria esaminata.

$$\text{Coeff. A} = \frac{\text{N}^\circ \text{ Foglie rotte}}{\text{N}^\circ \text{ Foglie totale}} \times 100$$

### 6.3.3. Biomassa fogliare e degli epifiti

I parametri di biomassa sono espressi in mg di peso secco. Insieme ai dati di lepidocronologia, i dati di biomassa fogliare e degli epifiti entrano nel calcolo della produzione primaria della prateria e nel calcolo dell'indice PREI.

Parametro	Unità di misura	Sintesi
Biomassa fogliare ciuffo (ad.+interm.)	grammi peso secco per fascio	g ps
Biomassa epifiti	Milligrammi per fascio	mg/fascio
Produzione fogliare per fascio	grammi per anno	g/anno

### 6.3.4. Lepidocronologia

La produzione primaria di una prateria di *Posidonia oceanica* può essere valutata in maniera indiretta, analizzando secondo una precisa sequenza cronologica le varie parti del rizoma (Pergent & Pergent-Martini, 1991).

Il numero delle foglie prodotte, ad esempio, è riconducibile alle scaglie che permangono su di esso dopo che il lembo fogliare è caduto.

È stato dimostrato, inoltre, che lo spessore delle scaglie presenta variazioni cicliche, procedendo lungo il rizoma, all'incirca riconducibili al ciclo annuale (anno lepidocronologico) di crescita della pianta (Pergent, 1990). Più in particolare l'individuazione di un minimo di spessore nel ciclo rappresenta l'inizio di un nuovo anno lepidocronologico.

Il numero di scaglie prodotte nel suddetto anno rappresenta quindi il numero di foglie emesso in tale periodo.

Inoltre l'isolamento di ogni anno lepidocronologico, corrispondente ciascuno ad un segmento di rizoma, consente di poter valutare sia l'allungamento del rizoma che la sua produzione di biomassa, e in definitiva di valutare la sua produzione primaria.

In definitiva, quindi, le analisi di laboratorio hanno portato all'ottenimento dei seguenti dati:

- N. di scaglie (e quindi di foglie) prodotte per ciascun anno lepidocronologico;
- Lunghezza (mm) dei segmenti di rizoma appartenenti a ciascun anno lepidocronologico;
- Peso secco (decimillesimo di g) di ogni segmento di rizoma, corrispondente ad un singolo anno lepidocronologico.

I dati lepidocronologici così raccolti sono stati riportati in apposite schede elettroniche, in formato EXCEL, al fine di calcolare i parametri produttivi per ciascuna stazione di campionamento.

In particolare, sono stati calcolati per ogni stazione:

- Il numero medio di foglie emesse per rizoma e per anno;
- Il numero medio di cicli (anni) lepidocronologici rilevato dall'analisi dei rizomi prelevati per ciascuna stazione;
- Il tasso di allungamento medio o velocità media (cm/anno) per anno;
- Biomassa media (mg s.s./anno) per anno.

Utilizzando, invece, solo i rizomi con un numero di cicli lepidocronologici pari almeno alla media dei cicli calcolata in ciascuna stazione e considerando i dati di tutti gli anni disponibili su ciascun rizoma precedenti al 2016 (poiché la crescita del rizoma negli anni troppo vicini alla data di campionamento risulta ancora non completata), sono stati calcolati i dati di produzione media annua in termini di:

La produzione fogliare è espressa in mg/fascio all'anno, moltiplicando poi questo valore per la densità media della prateria (numero fasci/m<sup>2</sup>) si ottiene la produzione espressa in mg/m<sup>2</sup> all'anno.

Alla fine vengono calcolati i seguenti parametri:

- TF - tasso di formazione fogliare medio annuo (n. foglie fascio<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup>) ricavato come valore medio del numero di scaglie (e quindi foglie) presenti per ogni ciclo lepidocronologico;
- TR - tasso di allungamento medio annuo del rizoma (cm fascio<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup>) ricavato come valore medio delle misure (cm) dei tronconi sezionati per ogni ciclo lepidocronologico;

- PR - produzione ponderale media annua del solo rizoma ( $\text{g s.s. fascio}^{-1} \text{ anno}^{-1}$ ) ricavato come valore medio dei pesi (g) dei tronconi sezionati per ogni ciclo lepidocronologico e relativa estrapolazione al metro quadro di prateria ( $\text{g s.s. m}^{-2} \text{ anno}^{-1}$ ), dipendente, ovviamente, dai valori medi di densità assoluta della stessa.

La presenza di correlazioni morfometriche tra la lunghezza della scaglia e la lunghezza totale della foglia permette di stimare la lunghezza media delle foglie che hanno vissuto in un dato ciclo annuale. Calcolando la retta di regressione tra la lunghezza della scaglia e la lunghezza totale della foglia adulta più vecchia con apice ancora integro si può stimare la lunghezza media delle foglie per anno e quindi la produzione fogliare di una prateria.

La produzione primaria fogliare per fascio (PF) viene calcolata con la seguente formula:

$$\mathbf{PF = N \times L \times D}$$

dove:

**N** = numero medio di foglie per fascio e per anno, stimato mediante il calcolo della media del numero di scaglie presenti per ciclo annuale;

**L** = lunghezza media annuale delle foglie, stimata mediante la retta di regressione tra la lunghezza media della foglia più vecchia (con apice integro) e la lunghezza media della sua scaglia;

**D** = densità media annuale delle foglie più vecchie ( $\text{mg/cm}$ ), corrispondente al rapporto del peso secco della foglia più vecchia per la sua lunghezza.

Estrapolando il dato di PF al  $\text{m}^2$  di prateria, utilizzando i dati di densità misurata, si ha la produzione primaria fogliare per  $\text{m}^2$  di prateria (i.e.,  $\text{PF/m}^2$ ).

## 6.4. Risultati delle analisi sulla prateria a *Posidonia oceanica*

In questo capitolo si riportano i risultati dei rilievi in mare e delle analisi condotte sui campioni di *Posidonia oceanica* prelevati durante il survey.

### 6.4.1. Caratterizzazione della prateria

Le stazioni di campionamento sono state ubicate lungo 2 transetti, uno a sud e uno a nord del pontile Solvay. L'ubicazione e le caratteristiche morfologiche delle praterie esaminate sono riportate nella seguente tabella (Tab. 6.1).

**Tabella 6.1: Ubicazione stazioni di campionamento della prateria di *Posidonia oceanica***

ROSIGNANO SOLVAY					
STAZIONI DI CAMPIONAMENTO					
Staz. N.	Data	Prof.	Lat. N	Long. E	Osservazioni morfologiche
SS-15	19/10/16	15,6	43°21.136	10°25.272	Posidonia su roccia
SN-15	19/10/16	16	43°22.013	10°25.139	Posidonia su roccia e sabbia
SS-LS	18/10/16	6,7	43°21.071	10°25.716	Limite superiore - Posidonia su sabbia e matte
SN-LS	19/10/16	8,5	43°21.994	10°25.431	Limite superiore - Posidonia su roccia organogena
SS-LI	19/10/16	26	43°21.031	10°24.774	Limite inferiore - Posidonia su sabbia e matte
SN-LI	19/10/16	20	43°21.956	10°24.932	Limite inferiore - Posidonia su matte

### 6.4.2. Caratteristiche dei siti indagati

#### Prateria a sud - SS

La prateria ubicata a sud del pontile Solvay (sigla SS) è stata campionata alle profondità di -6,7 m (limite superiore e *balisage*), -15,6 m e -26 m (limite inferiore).

Le condizioni di visibilità erano ovunque molto precarie a causa della sospensione, causata dalle recenti mareggiate, del sedimento finissimo e biancastro che è presente sul fondo.

Al limite superiore (SS-LS) la prateria era su sabbia e matte (Fig. 6.6.), abbastanza fitta, e finiva, con un limite abbastanza netto, in una radura con estese matte morte, colonizzate da *Caulerpa prolifera*, *Caulerpa cylindracea* v. *racemosa* (ex *C. racemosa*), *Padina pavonica* e *Sphacelariales* (Fig. 6.7).



Figura 6.6: SS-LS, Prateria su sabbia e matte



Figura 6.7: SS-LS, matte morte con *Caulerpa* al limite della prateria

Su questa porzione di prateria è stato installato il *balisage*.

Alla stazione SS-15 la prateria si impianta su un substrato roccioso organogeno, a copertura di circa il 55%. Il fondale appariva molto tormentato morfologicamente e la prateria si impianta sia direttamente su roccia che, soprattutto, nelle radure di sabbia riempite di sedimento (Fig. 6.8).

La roccia, caratterizzata da un potente concrezionamento biologico appartenente al raggruppamento del pre-coralligeno (Fig. 6.9), era ricoperta da alghe calcaree, *Peyssonnelia* spp., *Flabellia petiolata*, *Codium bursa*, ecc. Sono stati osservati diversi grandi individui di *Pinna nobilis*.



Figura 6.8: SS-15, aspetto della prateria



Figura 6.9: SS-15, precoralligeno su roccia organogena

Al limite inferiore (SS-LI) la prateria si presentava su matte e sabbia e qualche roccia sparsa, molto infangata da un sedimento bianco finissimo. Il limite, situato intorno a -25-26 m, era progressivo su sabbia, in quanto si notavano filari di rizomi plagiotropi in progressione sul limite, ed erano presenti *matte* morte (Fig. 6.10). I rizomi della prateria si presentavano per lo più infossati nel sedimento (Fig. 6.11).

Sia su sabbia che sulle *matte*, morte e non, si riscontrava la presenza di *Caulerpa cylindracea* v. *racemosa* e *Flabellia petiolata*.



**Figura 6.10: SS-LI, limite inferiore della prateria**



**Figura 6.11: SS-LI, Aspetto dei rizomi infossati su sedimento infangato**

### **Prateria a nord - SN**

La prateria ubicata a nord del pontile Solvay (sigla SN) è stata campionata alle profondità di -8.5 m (limite superiore e balisage), -16 m e -20 m (limite inferiore).

Le condizioni di visibilità erano ovunque molto precarie a causa della sospensione, causata dalle recenti mareggiate, del sedimento finissimo e biancastro che è presente sul fondo.

La stazione al limite superiore (SN-LS) è stata campionata alla profondità di circa -8.5 m. La morfologia del fondale era molto tormentata per la presenza di una formazione rocciosa con un ricco concrezionamento biologico, sul quale si impianta la prateria (Figg. 6.12-6.13).

Il limite, di conseguenza, non era molto netto e il balisage è stato posto ai limiti di una radura fra la prateria e il concrezionamento. Anche qui è presente molto sedimento fine biancastro, che si deposita alla base di rizomi ma soprattutto nelle fessure del concrezionamento.

Il concrezionamento, molto alto di aspetto rotondeggiante e fortemente fessurato, era ricoperto da una fitta vegetazione ad alghe calcaree e *Padina pavonica*, con presenza di turf algale, *Peyssonnelia* sp., Poriferi, Briozoi, ecc. (Fig. 128).



**Figura 6.12: SN-LS, aspetto della prateria su roccia concrezionata**



Figura 6.13: SN-LS, particolare del concrezionamento su cui si impianta la prateria

Alla stazione SN-15, campionata a circa -16 m, la prateria si impianta su un substrato misto sabbioso e roccioso organogeno, con ampie radure di sabbia e roccia concrezionata, e a scarsa copertura di circa il 38%. Il fondale appariva anche qui molto tormentato morfologicamente e la prateria si impianta soprattutto nelle radure di sabbia riempite di sedimento (Fig. 6.14).

La roccia, caratterizzata da un potente concrezionamento biologico appartenente al raggruppamento del pre-coralligeno (Fig. 6.15), era ricoperta da alghe calcaree, *Peyssonnelia* spp., *Flabellia petiolata*, *turf* algale, ecc., ma anche Poriferi e Briozoi, soprattutto nelle pareti verticali.

Erano presenti grandi individui di *Pinna nobilis* (Fig. 6.16).



6.14: SN-15, aspetto della prateria con roccia e radure



Figura 6.15: SN-15, aspetto del bioconcrezionamento su roccia organogena



**Figura 6.16: SN-15, esemplare di *Pinna nobilis***

La stazione al limite inferiore (SN-LI) presentava una prateria su matte e sabbia, a copertura di circa il 42%, e qualche roccia sparsa: anche qui il fondale è molto infangato per uno strato di sedimento bianco molto fine. Il limite, situato intorno a -20 m, era progressivo su sabbia, ed erano presenti matte morte (Fig. 6.17). I rizomi della prateria si presentavano per lo più infossati nel sedimento.



**Figura 6.17: SN-LI, aspetto della prateria**

#### 6.4.3. Macro-ripartizione: Copertura e Densità fascicolare

Per la valutazione delle condizioni di integrità di una prateria vengono presi in considerazione diversi parametri vitali, alcuni inerenti la morfologia della prateria (densità e copertura % - macro-ripartizione), altri che riguardano la vitalità della pianta (L.A.I., ecc. - micro-ripartizione).

Per valutare il ricoprimento e quindi l'estensione di una prateria, ne viene stimata la copertura % rispetto al fondale.

I dati delle coperture sono riportate nella Tab. 6.2. e in Fig. 133.

**Tabella 6.2: Valori di densità fascicolare e copertura %**

ROSIGNANO SOLVAY - DENSITA' FASCICOLARE						
Staz. N.	Prof. m.	Cop. %	Fasci/m <sup>2</sup> N.	D.S.	Classe Giraud	Classe Pergent
SS-15	15,6	55	268	46.06	IV	DN
SN-15	16	38	326	27.03	III	DN
SS-LS	6,7	52	431	25.19	II	DSI
SN-LS	8,5	42	339	48.33	III	DSI
SS-LI	26	42	181	31.86	IV	DN
SN-LI	20	42	302	21.68	III	DN

Il dato di copertura della prateria, che va associato in ogni caso all'esame degli altri parametri, oscillava fra il 38% della Stazione SN-15 e il 55% della Stazione SS-15, con una media del  $45 \pm 6.7\%$ .

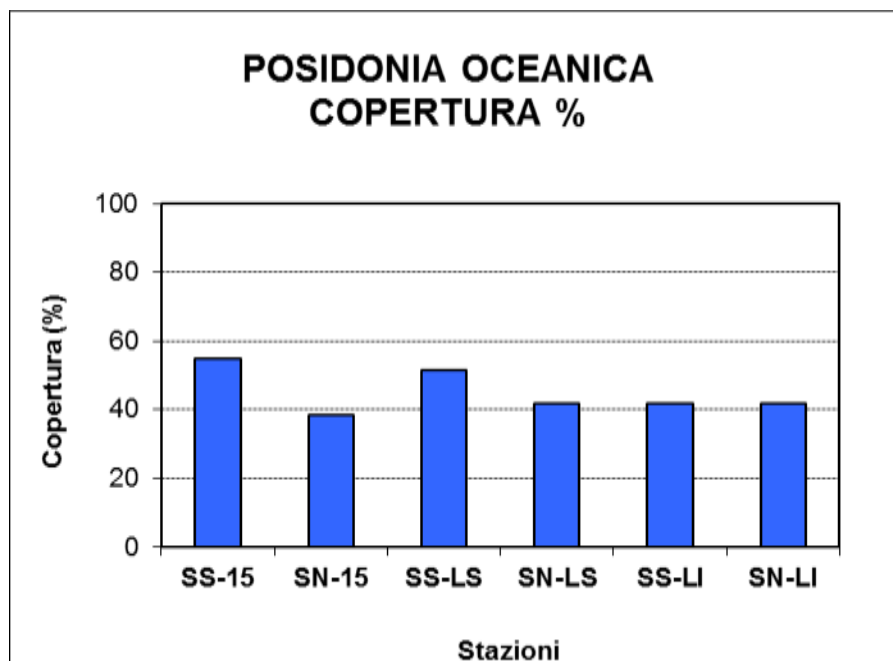


Figura 6.18.: Andamento della Copertura %

Per quanto riguarda la Densità fascicolare, altro parametro relativo alla macro-ripartizione, i risultati sono esposti nella precedente Tab. 6.2 e illustrati nella Fig. 6.19.

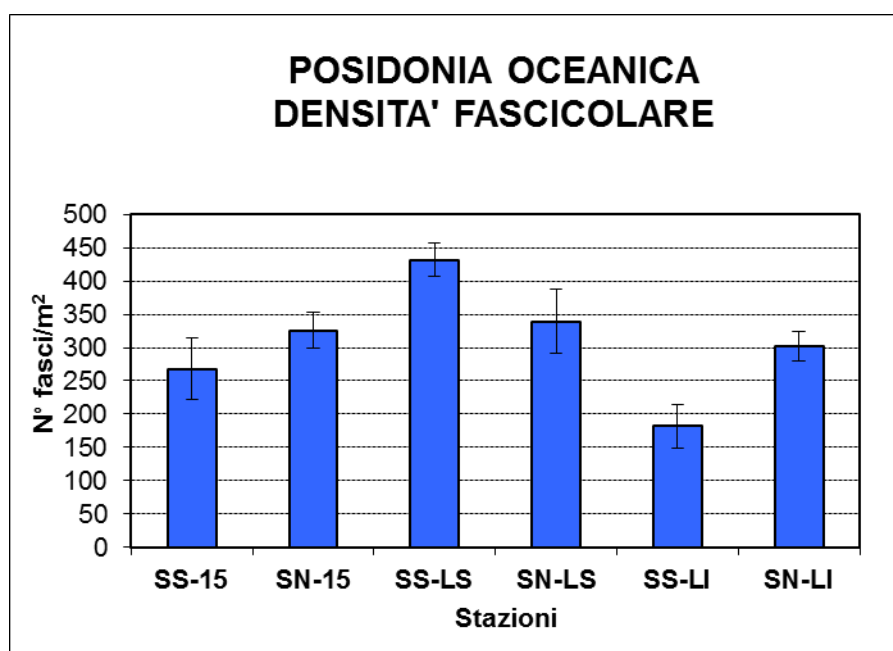


Figura 6.19.: Andamento della Densità fascicolare

I valori di Densità variano fra i  $D = 431 \text{ fasci/m}^2 \pm 25.19$  della Stazione SS-LS, e  $D = 181 \text{ fasci/m}^2 \pm 31.86$  della Stazione SS-LI, con una media di  $D = 307.9 \pm 82.7 \text{ fasci/m}^2$ .

La maggior parte delle stazioni esaminate rientrano nelle classi III e IV (prateria da rada a molto rada) della classificazione di Giraud, mentre quella di Pergent le fa rientrare fra le categorie DN e DSI (Densità normale e Densità subnormale inferiore).

Fa eccezione la sola stazione SS-LS che è risultata “Prateria densa” secondo Giraud.

#### 6.4.4. Micro-ripartizione

La micro-ripartizione si occupa di valutare lo stato di integrità di una prateria attraverso l’analisi di alcuni parametri fogliari.

I risultati delle analisi di micro-ripartizione sono riportati nella seguente Tab. 6.3, mentre per ogni parametro fenologico è riportato un grafico e una breve esposizione dei risultati ottenuti.

**Tabella 6.3: Risultati delle analisi di micro-ripartizione su Posidonia oceanica**

<b>ROSIGNANO SOLVAY</b>						
<b>RISULTATI ANALISI FENOLOGICA</b>						
<b>PARAMETRI</b>	<b>STAZIONI</b>					
	<b>SS-15</b>	<b>SN-15</b>	<b>SS-LS</b>	<b>SN-LS</b>	<b>SS-LI</b>	<b>SN-LI</b>
Profondità (m)	15,6	16,0	6,7	8,5	26,0	20,0
Copertura (%)	55	38	52	42	42	42
Densità (n. fasci/m2)	267,90	325,90	431,48	338,89	181,48	301,85
D.S. Densità (n. fasci/m2)	46,06	27,03	25,19	48,33	31,86	21,68
Densità corretta con copertura %	147	125	223	141	76	126
N° tot. foglie	106	105	39	38	37	39
N° foglie giovanili (J)	29	34	9	11	11	11
N° foglie intermedie (I)	23	24	13	12	10	9
N° foglie adulte (A)	54	47	17	15	16	19
Lungh. media base (cm)	2,89	2,75	3,27	2,93	3,13	2,63
D.S. Lungh. media base (cm)	0,44	0,29	0,45	0,91	0,24	0,47
N° medio foglie/fascio (A, I)	4,28	3,94	5,00	4,50	4,33	4,67
D.S. n. medio foglie/fascio	0,47	0,55	0,57	0,62	0,48	0,45
Superficie totale media/fascio (cm2)	105,34	71,41	102,14	84,52	96,84	108,33
D.S. Sup. totale/fascio (cm2)	20,04	13,87	14,88	16,72	10,12	9,20
L.A.I. totale (m2/m2)	2,82	2,33	4,41	2,86	1,76	3,27
D.S. L.A.I. totale (m2/m2)	0,54	0,45	0,64	0,57	0,18	0,28
Coefficiente A (%)	52,31	64,35	61,11	83,33	30,56	9,72
D.S. Coefficiente A (%)	9,71	10,32	22,15	13,94	13,35	7,65

#### N° medio di foglie per fascicolo fogliare

Il numero medio di foglie per fascicolo fogliare, come si intuisce, è un parametro derivato dal conteggio delle foglie presenti in un fascicolo fogliare: in questo caso si riferisce all’insieme delle foglie (adulte e intermedie).

Tale parametro è uno dei principali indici per la valutazione della vitalità di una prateria di *Posidonia oceanica*; la normale attività di crescita delle foglie è legata alle condizioni ambientali esistenti nel sito e la misura di questo, come degli altri parametri, è utile come termine di confronto temporale nello stesso sito, anche se non ha un valore assoluto.

I risultati di quest'analisi sono riportati nella Tab. 6.3 e in Fig. 6.20.

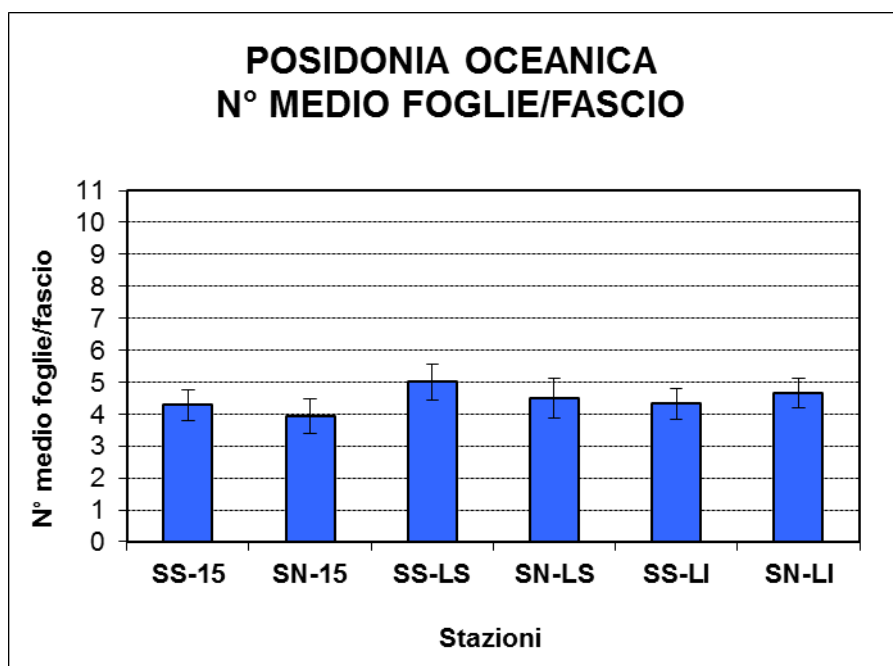


Figura 6.20: Andamento del N° medio foglie/fascio

Mediamente i campioni presentavano  $N = 4.5 \pm 0.4$  foglie/fascio, con un massimo nella Stazione SS-LS con  $N = 5 \pm 0.57$  foglie/fascio e un minimo nella Stazione SN-15 con  $N = 3.9 \pm 0.55$  foglie/fascio.

### **Superficie fogliare per fascio**

Questo parametro fornisce informazioni sulla superficie fogliare a disposizione della fotosintesi per ogni fascicolo fogliare, ed è indipendente dalla densità.

Si tratta di un importante parametro per valutare la vitalità della prateria: più è alto questo valore e più la pianta è in salute, anche se bisogna sempre valutare il periodo di campionamento e la profondità, che possono influenzare notevolmente questo parametro.

I risultati di quest'analisi sono riportati nella Tab. 6.3 e in Fig. 6.21.

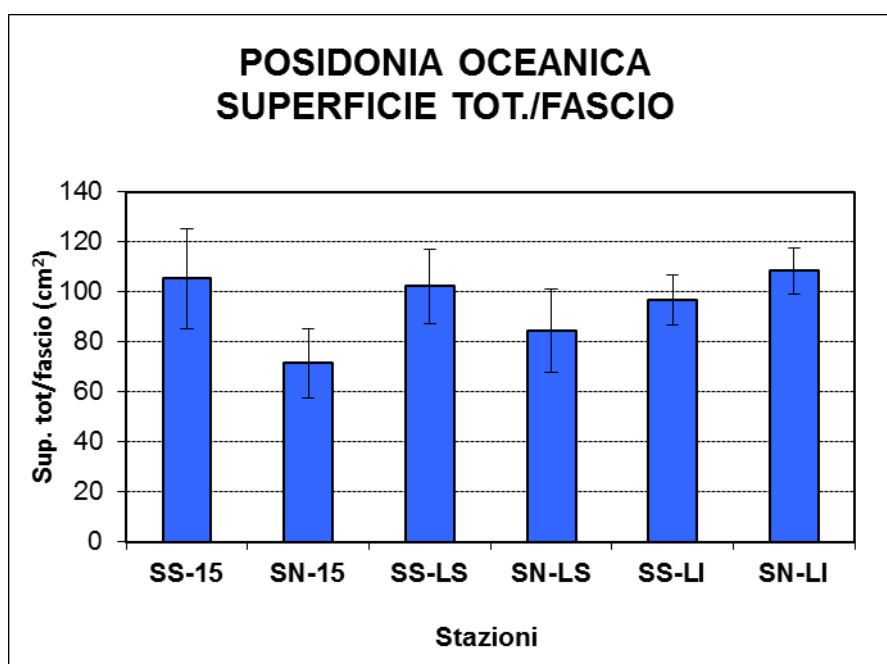


Figura 6.21: Andamento della Superficie totale/fascio

Il valore medio di questo parametro è di  $S = 94.8 \pm 14.2 \text{ cm}^2$ , con un massimo nella Stazione SN-LI con  $S = 108.33 \pm 9.20 \text{ m}^2/\text{m}^2$  e un minimo nella Stazione SN-15 con  $S = 71.41 \pm 13.87 \text{ m}^2/\text{m}^2$ .

### **Leaf Area Index (L.A.I.)**

Il L.A.I. o Indice fogliare è un parametro derivato che consente di valutare la superficie fogliare presente in un determinato sito sull'unità di superficie, nel nostro caso  $1 \text{ m}^2$ ; siccome la valutazione della superficie fogliare viene effettuata su un sub-campione di fascicoli, è necessario conoscere la densità della prateria attraverso il conteggio dei fasci presenti nell'unità di superficie.

Questo parametro è stato calcolato separatamente per le tre diverse classi di foglie e globalmente e i risultati sono esposti nella Tab. 6.3 e nella Fig. 6.22, limitatamente alla L.A.I. totale.

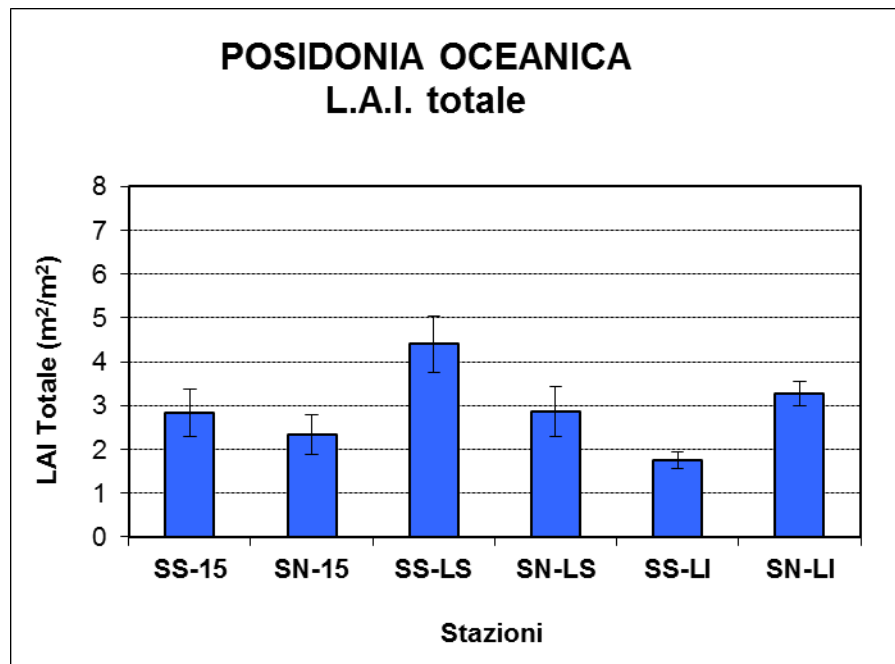


Figura 6.22.: Andamento del L.A.I. totale

Mediamente i campioni presentavano  $L.A.I. = 2.9 \pm 0.9 \text{ m}^2/\text{m}^2$ , con un massimo nella Stazione SS-LS con  $N = 4.41 \pm 0.64 \text{ m}^2/\text{m}^2$  e un minimo nella Stazione SS-LI con  $N = 1.76 \pm 0.18 \text{ m}^2/\text{m}^2$ .

### **Coefficiente “A”**

Il Coefficiente “A” rappresenta la percentuale di foglie rotte, che hanno cioè perduto la porzione apicale, per fascicolo, sul totale di quelle esaminate nel corso dell’analisi fenologica; tale indice è molto importante in quanto descrive l’impatto dell’ambiente naturale sulle foglie più lunghe e senescenti, cioè soprattutto quelle adulte e in parte intermedie. Tale impatto può essere dovuto al pascolo degli animali erbivori e/o all’idrodinamismo, che strappa le porzioni più vecchie (tessuto bruno) delle foglie.

Anche questo indice è quindi legato alla stagionalità del ciclo delle foglie. I risultati di tale analisi sono riportati nella Tab. 6.3 e nella Fig. 6.23.

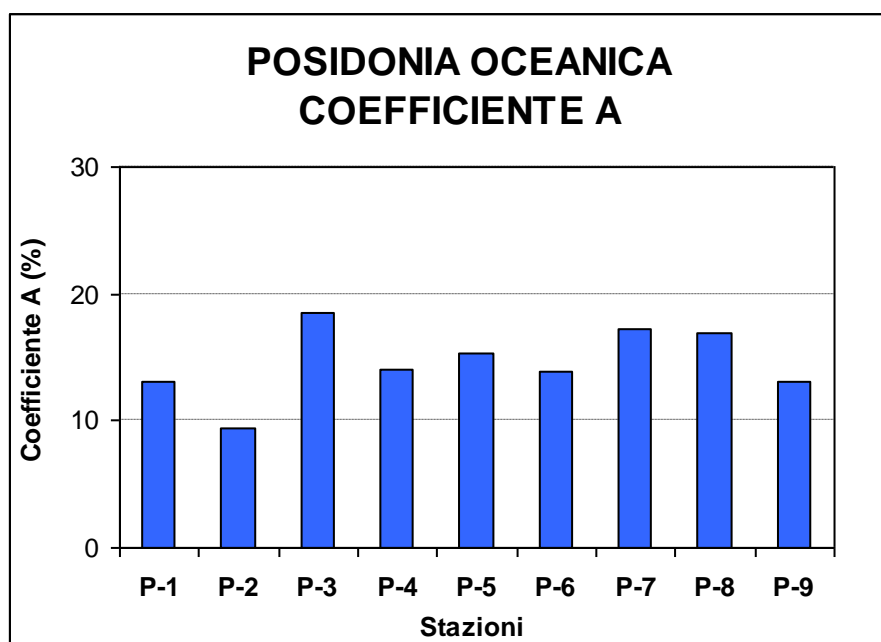


Figura 6.23: Andamento del Coefficiente A

Mediamente i campioni presentavano  $A = 50.2 \pm 26.3\%$ , con un massimo nella Stazione SN-LS con  $A = 83.33 \pm 13.84\%$ , e un minimo nella Stazione SN-LI con  $N = 9.72 \pm 7.65\%$ .

#### 6.4.5. Biomassa fogliare e degli epifiti

I risultati dell'analisi della biomassa, condotta su foglie ed epifiti, sono riportati nella Tab. 6.4 e nelle Figg. 6.24-6.25.

Tabella 6.4: Risultati dell'analisi sulla biomassa delle foglie e degli epifiti

ROSIGNANO SOLVAY						
RISULTATI ANALISI BIOMASSA						
PARAMETRI	STAZIONI					
	SS-15	SN-15	SS-LS	SN-LS	SS-LI	SN-LI
Biomassa fogliare (mg p.s./fascio)	491,86	387,24	648,33	495,58	504,60	501,42
D.S. Biomassa fogliare (mg p.s./fascio)	152,19	115,71	147,25	159,05	95,93	83,01
Biomassa epifiti (mg p.s./fascio)	46,62	18,69	44,82	89,92	32,63	31,20
D.S. Biomassa epifiti (mg p.s./fascio)	27,66	8,80	8,27	55,42	12,95	9,57

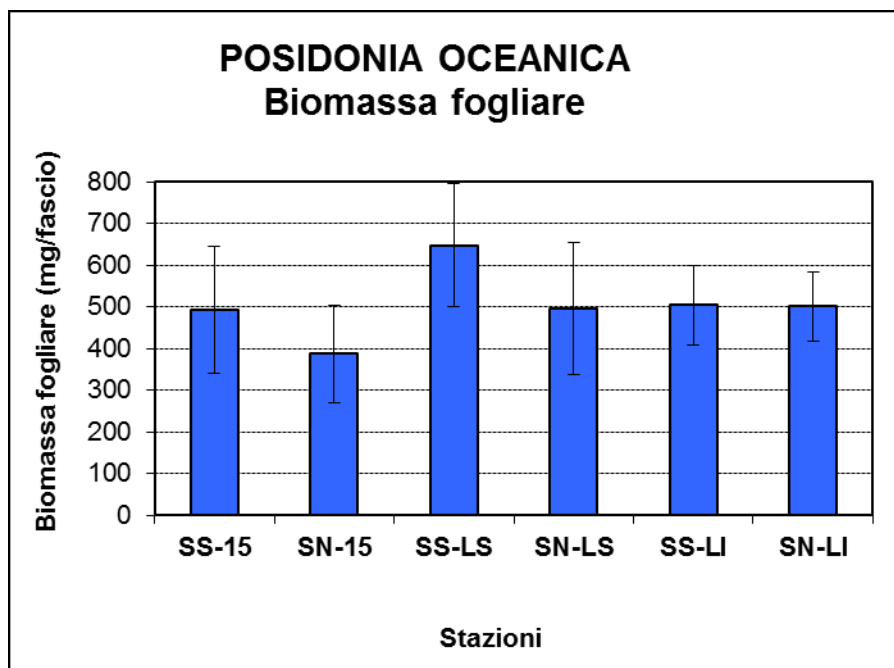


Figura 6.24: Risultati dell'analisi sulla biomassa delle foglie

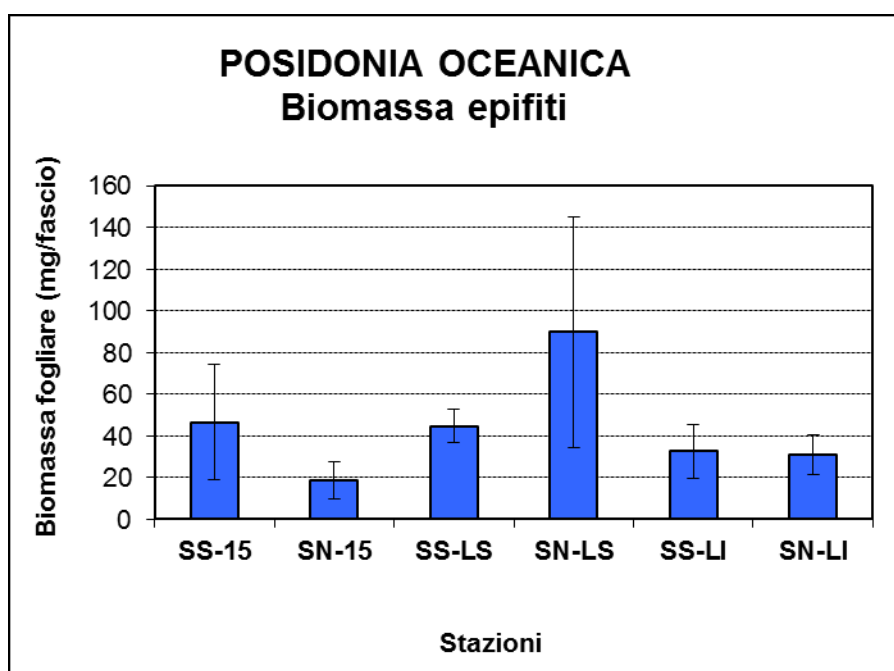


Figura 6.25.: Risultati dell'analisi sulla biomassa degli epifiti

La biomassa fogliare media per fascio è di  $B_f = 504.8 \pm 83.3$  (mg p.s./fascio) e varia fra un valore massimo di  $B_f = 648.33 \pm 147.25$  (mg p.s./fascio) della Stazione SN-LS e un valore minimo di  $B_f = 387.24 \pm 115.71$  (mg p.s./fascio) della Stazione SN-15.

La biomassa degli epifiti media per fascio è di  $Be = 44.0 \pm 24.7$  (mg p.s./fascio) e varia fra un valore massimo di  $Be = 89.92 \pm 55.42$  (mg p.s./fascio) della Stazione SN-LS e un valore minimo di  $Be = 18.69 \pm 8.80$  (mg p.s./fascio) della Stazione SN-15.

#### 6.4.6. Lepidocronologia

Di seguito sono riportate i risultati della lepidocronologia, delle stazioni a -15 m delle 2 aree indagate, rilevati in laboratorio secondo la metodologia prescritta da ISPRA (2012).

I risultati dell'analisi della lepidocronologia, condotta sui rizomi, sono riportati nella Tab. 6.5.

**Tabella 6.5: Risultati dell'analisi lepidocronologica.**

ROSIGNANO SOLVAY								
RISULTATI ANALISI LEPIDOCRONOLOGICA								
PARAMETRI	STAZIONI						Media	D.S.
	SS-LS	SS-15	SS-LI	SN-LS	SN-15	SN-LI		
Densità (n. fasci/m2)	431	268	181	339	326	302	<b>308</b>	<b>83</b>
N. medio foglie emesse/anno	5,85	5,81	5,56	5,33	5,33	6,03	<b>5,76</b>	<b>0,27</b>
D.S. foglie emesse/anno	1,07	1,19	0,91	0,88	0,88	0,82		
N. medio anni lepidocronologici	10,33	11,00	12,83	14,25	14,25	12,00	<b>12,24</b>	<b>1,43</b>
D.S. anni lepidocronologici	4,13	3,74	5,91	7,67	7,67	3,69		
V media allungamento (mm/anno)	6,03	4,38	4,90	5,53	4,22	4,27	<b>4,89</b>	<b>0,75</b>
D.S. V allungamento (mm/anno)	0,68	1,02	0,67	2,37	0,63	0,59		
Biomassa media (mg s.s./anno)	73,40	55,17	56,44	55,82	57,93	50,89	<b>58,27</b>	<b>7,78</b>
D.S. Biomassa (mg s.s./anno)	42,65	33,57	36,29	34,55	27,05	26,10		
TF - tasso formaz. fogliare (n. foglie/fascio/anno) < 2016	5,85	5,81	5,97	5,56	5,33	6,03	<b>5,76</b>	<b>0,27</b>
D.S. TF (n. foglie/fascio/anno) < 2016	1,07	1,19	0,87	0,91	0,88	0,82		
TR - tasso di crescita del rizoma (mm/anno) < 2016	5,82	4,52	4,97	5,04	4,12	4,42	<b>4,82</b>	<b>0,60</b>
D.S. TR (mm/anno) < 2016	2,24	1,50	1,41	2,27	1,43	1,29		
PF - produzione primaria fogliare/fascio (g s.s./anno) < 2016	1,78	1,17	1,46	0,95	0,83	1,16	<b>1,23</b>	<b>0,35</b>
PF - produzione primaria fogliare/m2 (g s.s./m2/anno) < 2016	767,42	314,56	265,52	323,38	270,13	351,57	<b>382,09</b>	<b>191,59</b>
PR - produzione del rizoma (mg s.s./anno) < 2016	73,40	55,17	56,44	55,82	57,93	50,89	<b>58,27</b>	<b>7,78</b>
D.S. PR (mg s.s./anno) < 2016	42,65	33,57	36,29	34,55	27,05	26,10		
PR produzione del rizoma/m2 (g s.s./m2/anno) < 2016	31,67	14,78	10,24	18,92	18,88	15,36	<b>18,31</b>	<b>7,29</b>
D.S. PR (g s.s./m2/anno) < 2016	18,40	8,99	6,59	11,71	8,81	7,88		

Come accennato nelle metodologie e in accordo con ISPRA (2012), per ogni campione sono stati esaminati n. 7-8 rizomi: alcuni rizomi non sono stati sottoposti all'analisi lepidocronologica per il degrado causato da Policheti (*borers*).

L'analisi dei rizomi della prateria ha permesso una retrodatazione che parte dall'anno precedente al presente (2015) e arriva fino al 1998 per SS-15 e fino al 1989 per SN-15.

Il N. medio di anni lepidocronologici osservati è riportato nella seguente Fig. 6.26: esso mostra un valore medio di  $N = 12,24 \pm 1,43$ .

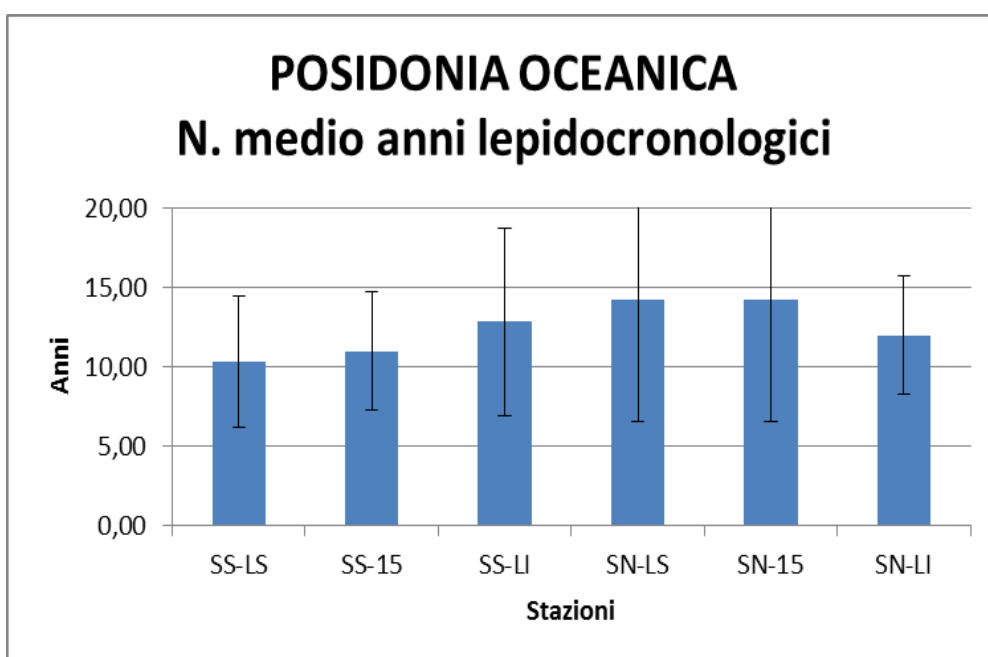


Figura 6.26: Risultati dell'analisi lepidocronologica – N. medio anni lepidocronologici.

Di seguito si espongono i risultati ottenuti per i principali parametri calcolati.

### **Tasso di formazione fogliare (TF)**

Il numero di foglie emesse è un importante indice di vitalità della pianta di *Posidonia oceanica*.

L'analisi lepidocronologica, avvalendosi della caratteristica permanenza delle scaglie sul rizoma, consente di risalire al tasso di formazione fogliare annuo, inteso come media dei valori di foglie emesse negli anni lepidocronologici esaminati.

I risultati di quest'analisi sono riportati nella Tab. 6.5 e nella Fig. 6.27.

Mediamente i campioni presentavano  $TF = 5,76 \pm 0,27$  foglie per fascicolo fogliare.

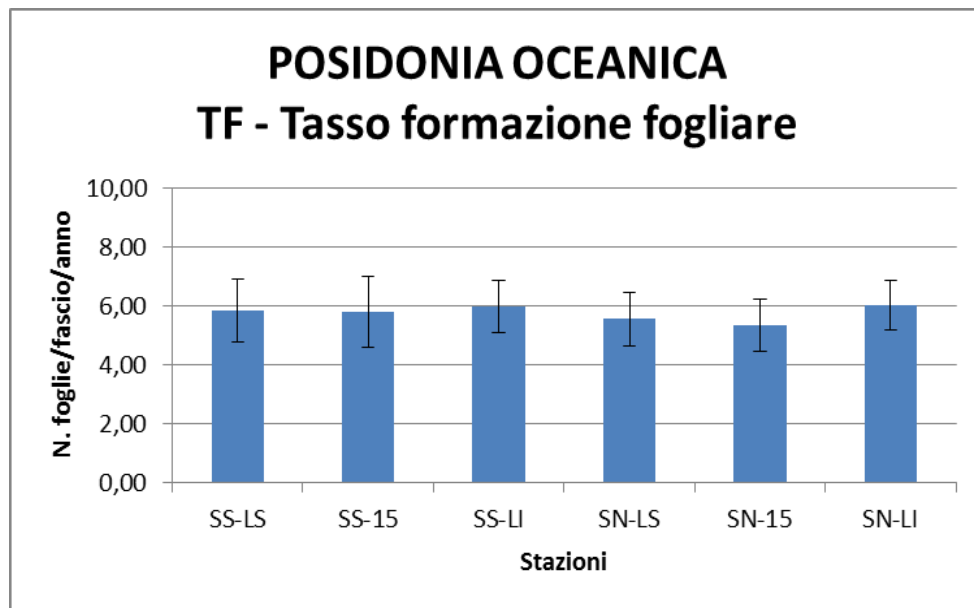


Figura 6.27: Risultati dell'analisi lepidocronologica – Tasso formazione fogliare.

### Tasso di crescita del rizoma (TR)

Durante l'emissione di nuove foglie il rizoma ortotropo si accresce in lunghezza: la media delle misure di tale accrescimento, riferita ad ogni singolo anno lepidocronologico, fornisce una stima della velocità di innalzamento della matte, che a sua volta può essere correlato a variabili ambientali, come la quantità di luce incidente, la sedimentazione, ecc..

I risultati di quest'analisi sono riportati nella Tab. 6.5. e in Fig. 6.28..

Mediamente i campioni presentavano  $TR = 4,82 \pm 0,60$  mm/anno.

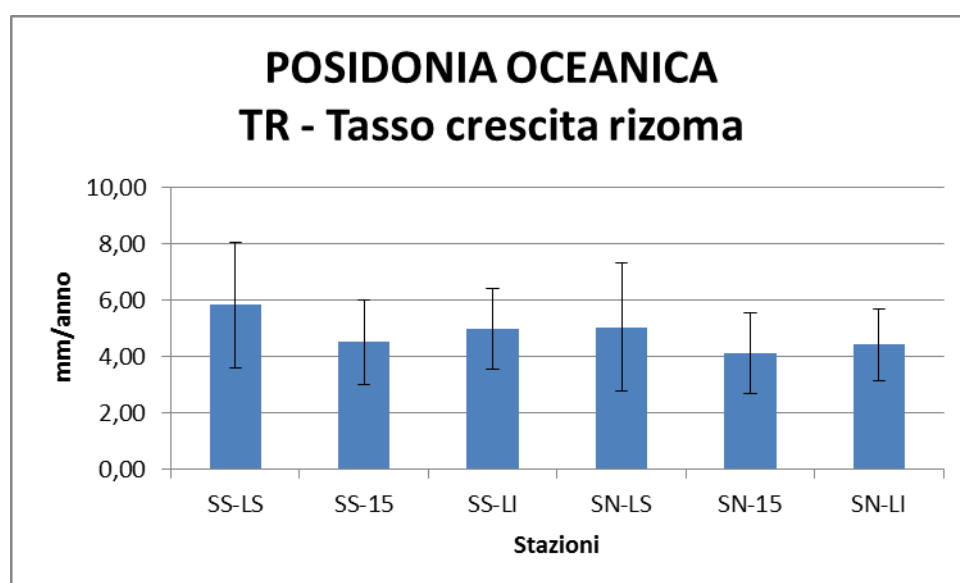


Figura 6.28: Risultati dell'analisi lepidocronologica – Tasso crescita rizoma

Un parametro derivato è la Velocità media di allungamento del rizoma (Tab. 6.5 e Fig. 6.29).

Mediamente i campioni presentavano  $V = 4,89 \pm 0,75$  mm/anno.

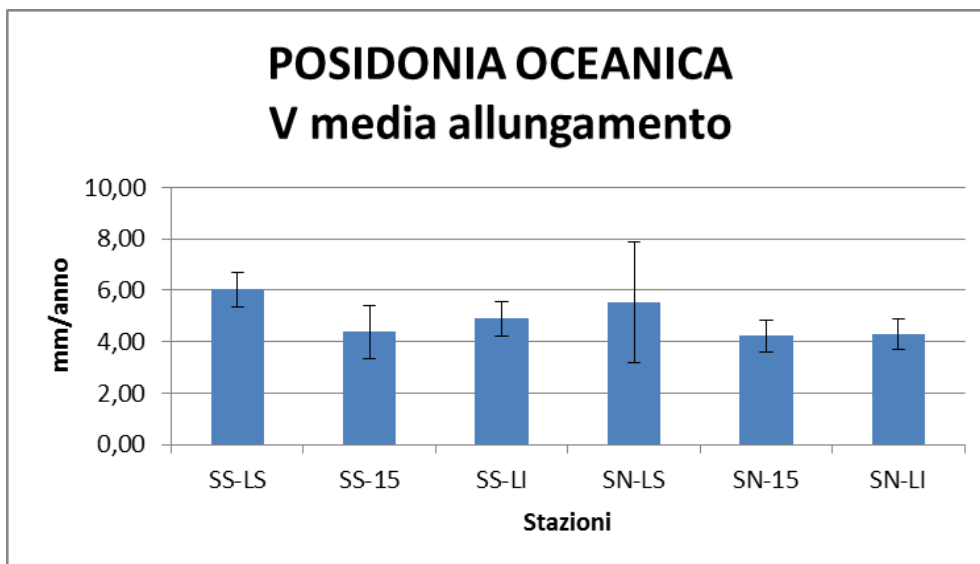


Figura 6.29: Risultati dell'analisi lepidocronologica – Velocità media allungamento rizoma

### Produzione fogliare (PF)

La biomassa in peso secco fogliare, relativo alla media dei fascicoli fogliari rilevati, fornisce una stima della Produzione primaria della prateria di *Posidonia oceanica*.

I risultati di quest'analisi sono riportati nella Tab. 6.5 e in Fig. 6.30.

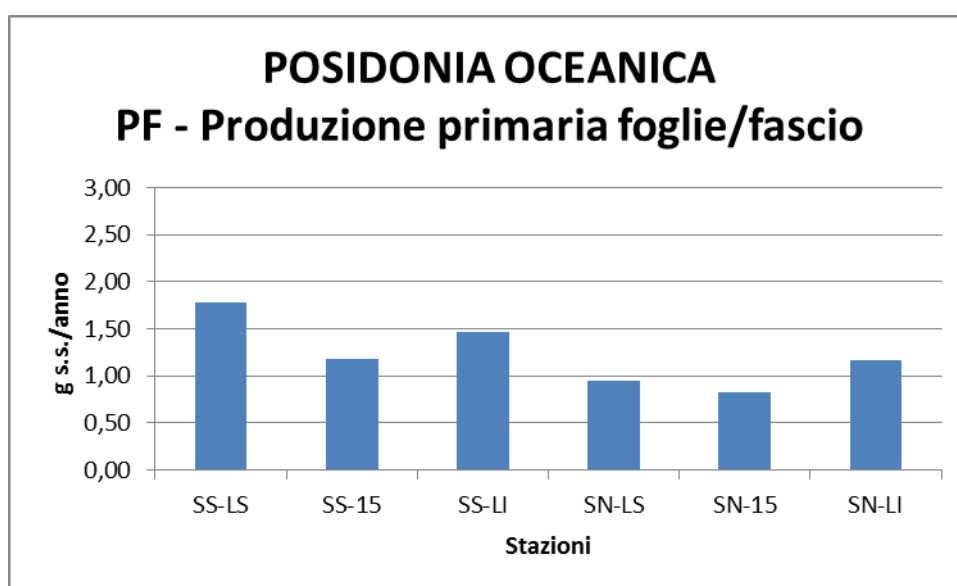


Figura 6.30.: Risultati dell'analisi lepidocronologica – Produzione primaria foglie/fascio.

Mediamente i campioni presentavano  $PF = 1,23 \pm 0,35$  g s.s./ anno.

E' stata calcolata anche la produzione fogliare al  $m^2$  di prateria, utilizzando i dati di densità fascicolare delle varie stazioni (Tab. 6.5 e Fig. 6.31).

Mediamente i campioni presentavano  $PF = 382,59 \pm 191,59$  g s.s./anno/ $m^2$ .

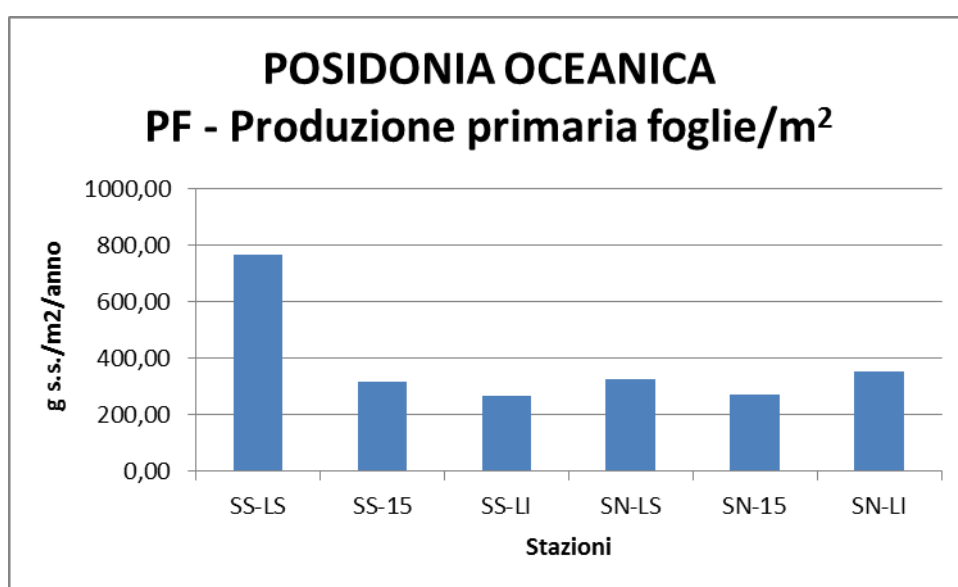


Figura 6.31: Risultati dell'analisi lepidocronologica – Produzione primaria foglie/ $m^2$ .

### **Produzione del rizoma (PR)**

La biomassa in peso secco dei segmenti di rizoma, corrispondenti a ogni singolo anno lepidocronologico, fornisce una stima della produzione della prateria di *Posidonia oceanica*.

I risultati di quest'analisi sono riportati nella Tab. 6.5 e in Fig. 6.32.

Mediamente i campioni presentavano  $PR = 58,27 \pm 7,78$  mg s.s./anno.

E' stata calcolata anche la produzione annua dei rizomi al  $m^2$  di prateria, utilizzando i dati di densità fascicolare delle varie stazioni, (Tab. 6.5 e Fig. 6.33).

Mediamente i campioni presentavano  $PR = 18,31 \pm 7,29$  g s.s./anno/ $m^2$ .

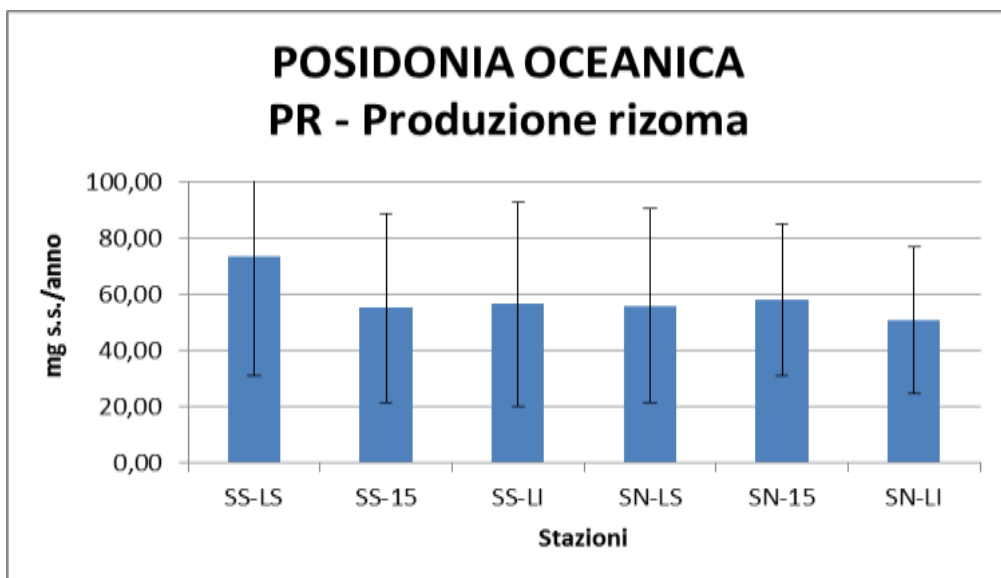


Figura 6.32: Risultati dell'analisi lepidocronologica – Produzione rizoma/anno

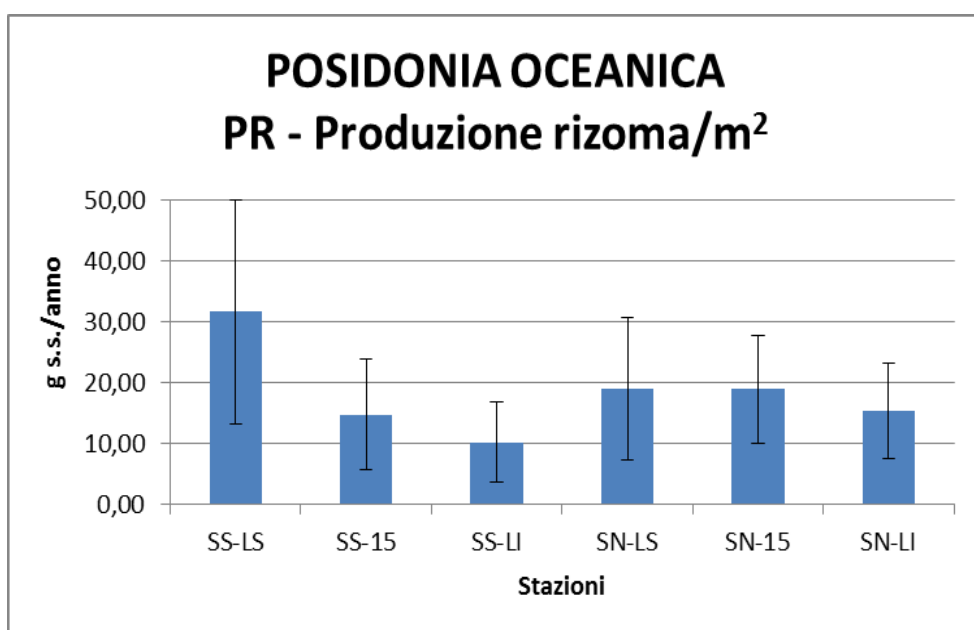


Figura 6.33: Risultati dell'analisi lepidocronologica – Produzione rizoma/anno/m<sup>2</sup>.

## 6.5. Indice PREI

Come detto in precedenza alcuni dei parametri rilevati entrano, come metriche, nel calcolo dell'indice PREI.

Dopo un complesso lavoro di intercalibrazione, svolto in passato da un pool di ricercatori internazionali, l'indice PREI prende anche in considerazione, nel calcolo, degli analoghi indici di riferimento (R) di una prateria in perfetto stato di salute e di equilibrio (ISPRA, 2012).

L'Indice PREI include il calcolo di cinque descrittori: la densità della prateria (fasci/m<sup>2</sup>); la superficie fogliare fascio (cm<sup>2</sup>/fascio); il rapporto tra la biomassa degli epifiti (mg/fascio) e la biomassa fogliare fascio (mg/fascio); la profondità del limite inferiore e la tipologia del limite inferiore.

Ricapitolando, quindi, il calcolo dell'EQR (*Ecological Quality Ratio*) dell'indice PREI è il seguente:

$$\mathbf{EQR = (EQR' + 0,11) / (1 + 0,1)}$$

dove  $EQR' = (N \text{ densità} + N \text{ sff} + N \text{ be-bf} + N \text{ Li}) / 3,5$

dove:

$N \text{ densità} = N \text{ densità mis.} - 0 / RN \text{ densità rif.} - 0 \text{ (n. fasci/m}^2\text{)}$

con  $RN \text{ densità rif.} = 599$  e 0 è il valore di densità indicativo di cattive condizioni (n. fasci/m<sup>2</sup>)

$N \text{ sff} = (N \text{ sff mis.} - 0) / (RN \text{ sff rif.} - 0) \text{ (cm}^2\text{/fascio)}$

con  $RN \text{ sff rif.} = 310$  e 0 è il valore di densità indicativo di cattive condizioni (cm<sup>2</sup>/fascio)






$N \text{ be-bf} = (1 - (\text{be mis.}/\text{bf mis.})) * 0,5$

$N \text{ Li} = ((\text{Prof Li mis.} + \lambda - (\text{Prof RLi poor})) / (\text{Prof RLi good} - \lambda)) \text{ (m)}$

con  $\lambda = 0$  (limite inferiore stabile),  $\lambda = 3$  (limite inferiore progressivo),  $\lambda = -3$  (limite inferiore regressivo –  $Rli \text{ poor} = 12 \text{ m}$ ;  $RLi \text{ good} = 38 \text{ m}$ ).

Il calcolo dell'EQR PREI porta alla attribuzione delle praterie in diversi livelli di qualità ambientale (Tab. 6.6):

**Tabella 6.6: Valori di riferimento per la Posidonia oceanica: indice PREI**

Stato di qualità	EQR PREI	
<b>Elevato</b>		1 – 0,775
<b>Buono</b>		0,774 – 0,550
<b>Sufficiente</b>		0,549 – 0,325
<b>Scarso</b>		0,324 – 0,100
<b>Cattivo</b>		99 – 0

Al termine delle elaborazioni sui dati rivenienti dalle diverse attività condotte in campo e in laboratorio sulla prateria di *Posidonia oceanica* di Vada, è stato calcolato l'indice PREI.

Come riportato nelle Metodologie (ISPRA, 2012), l'indice PREI prende in considerazione diversi parametri, calcolati nelle 2 praterie nelle stazioni a -15 m e al limite inferiore, e li mette in relazione con dei valori di riferimento, scelti dopo un lavoro di intercalibrazione nel Mediterraneo.

I risultati sono esposti nelle seguenti Tabb. 6.7 e 6.8.

**Tabella 6.7: Metriche utilizzate per il calcolo dell'indice PREI**

<b>METRICHE PER IL CALCOLO DELL'INDICE PREI</b>	<b>Prateria</b>	<b>Solvay Sud - SS</b>	<b>Solvay Nord - SN</b>	<b>Unità di misura</b>
Densità assoluta dei fasci fogliari	-15	267,90	325,90	fasci/m <sup>2</sup>
RIF densità good	-15	599,00	599,00	fasci/m <sup>2</sup>
Superficie fogliare fascio (ad+interm)	-15	105,34	71,41	cm <sup>2</sup> /fascio
RIF superficie fogliare good	-15	310,00	310,00	cm <sup>2</sup> /fascio
Biomassa fogliare fascio (ad + interm)	-15	491,86	387,24	mg (p.s)/fascio
Biomassa epifiti	-15	46,62	18,69	mg (p.s)/fascio
Profondità limite inferiore	LI	26,00	20,00	metri
RIF Limite inferiore poor	LI	-12,00	-12,00	metri
RIF Limite inferiore good	LI	-38,00	-38,00	metri
Coeff. Limite inferiore	LI	+3	+3	0 = stabile, +3 = progressivo, -3 = regressivo

**Tabella 6.8: Risultati del calcolo dell'indice PREI**

<b>INDICE PREI</b>	<b>Prateria</b>	<b>Solvay Sud - SS</b>	<b>Solvay Nord - SN</b>
<b>N densità</b>	<b>-15</b>	<b>0,45</b>	<b>0,54</b>
<b>N sff</b>	<b>-15</b>	<b>0,34</b>	<b>0,23</b>
<b>N be-bf</b>	<b>-15</b>	<b>0,45</b>	<b>0,48</b>
<b>N li</b>	<b>LI</b>	<b>0,65</b>	<b>0,42</b>
<b>RQE'</b>		<b>0,54</b>	<b>0,48</b>
<b>RQE PREI</b>		<b>0,59</b>	<b>0,53</b>

I risultati dell'indice PREI inquadrano le praterie, poste a sud e a nord del Pontile Solvay, in uno stato di qualità rispettivamente “BUONO” e “SUFFICIENTE”, il che è in linea con le osservazioni di campo e di laboratorio rilevate durante lo studio.

Probabilmente la porzione di prateria posta a nord del pontile, e più vicina alla sorgente di disturbo indotta dallo scarico dello stabilimento Solvay, risente maggiormente delle condizioni di torbidità causate dalla sospensione, durante le mareggiate, dell'ingente carico di materiali finissimi depositati sui fondali, e che influenzano sia le condizioni di luce che di sedimentazione, ambedue influenzanti in modo negativo lo sviluppo ottimale della pianta.

## 6.6. *Balisage*

Sui limiti superiori indagati (SS-LS e SN-LS) è stato installato il *balisage*, composto da 5 paletti piantati sul limite della prateria di *Posidonia oceanica*. Purtroppo le condizioni di scarsa visibilità, dovuta alla forte sospensione, e la complessità della situazione morfologica riscontrata nella stazione SN-LS, non hanno consentito una ottimale installazione e ripresa delle balise, costringendo ad un lavoro di equalizzazione delle foto che ha falsato un po' i colori naturali ma ha consentito una migliore visualizzazioni delle immagini: in ogni caso sono stati rilevate le distanze fra il limite e i paletti.

### 6.6.1. *Balisage sud - SS*

Nelle seguenti Figg. 6.34-6.36 si illustrano le immagini riprese sui fondali e riguardanti alcuni dei “*balisage*” posizionati, mentre nella Tab. 6.9 sono riportate le distanze misurate.



Figura 6.34: Balise 1



Figura 6.35: Balise 2



Figura 6.36: Balise 5

Tabella 6.9: Balisage sud, risultati

ROSIGNANO SOLVAY		
BALISAGE SUD		
Balise n.	Prof. (m)	Distanza (cm)
1	-6,7	15
2	-6,7	33
3	-6,7	42
4	-6,7	45
5	-6,7	34

#### 6.6.2. *Balisage nord - SN*

Nelle seguenti Figg. 6.37- 6.39 si illustrano le immagini riprese sui fondali e riguardanti alcuni dei “*balisage*” posizionati, mentre nella Tab. 6.10 sono riportate le distanze misurate.

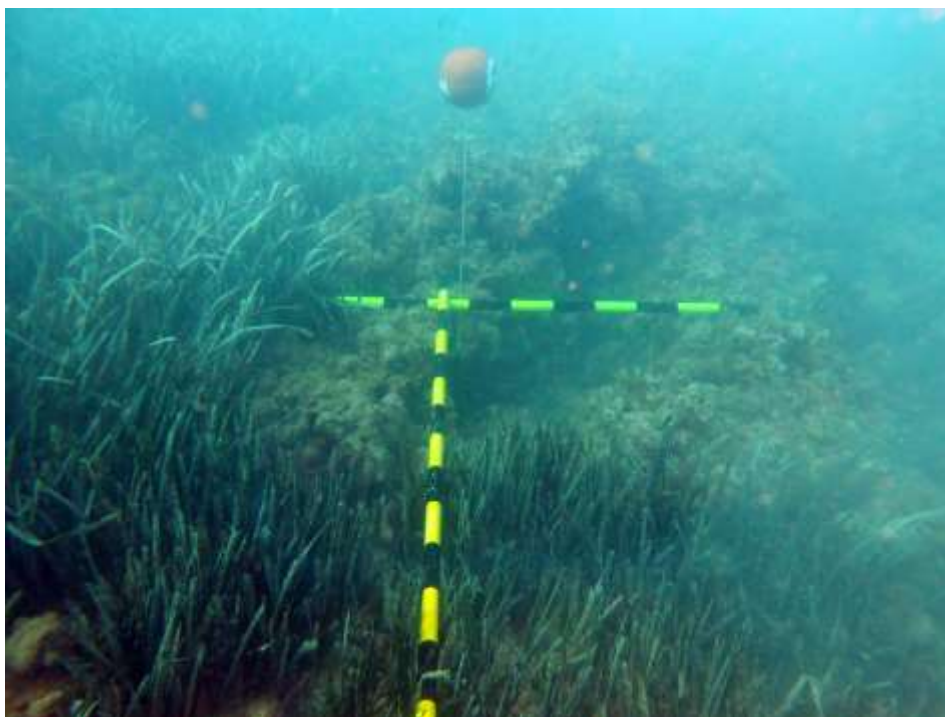


Figura 6.37: Balise 6



Figura 6.38: Balise 9

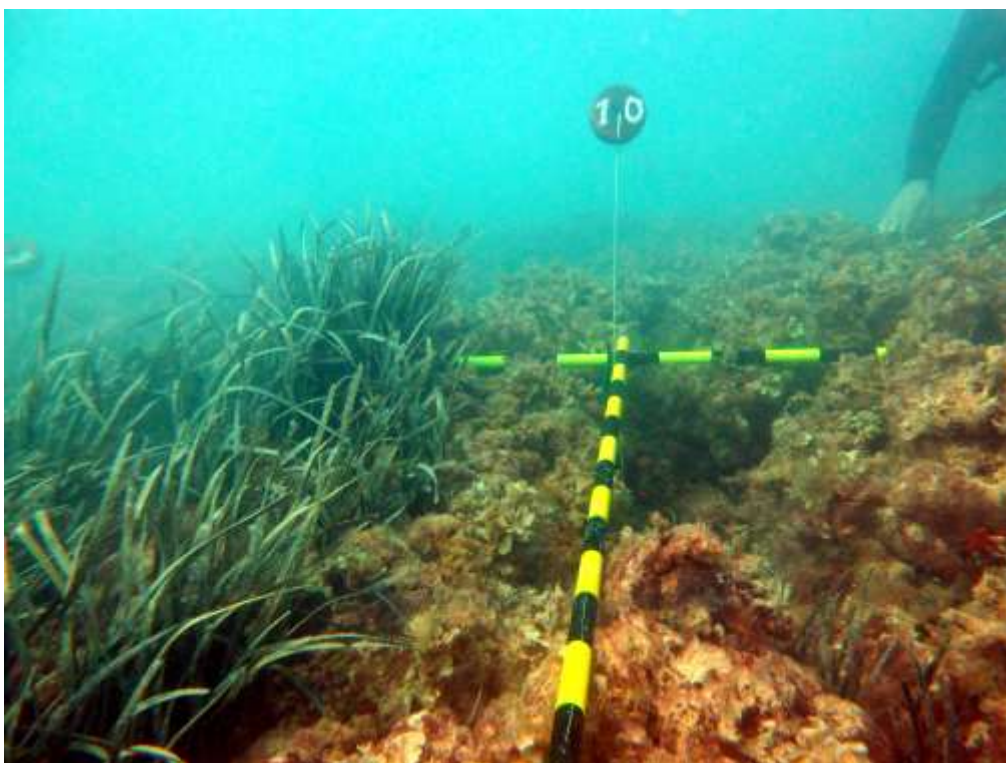


Figura 6.39. Balise 10

Tabella 6.10: Balisage nord, risultati

ROSIGNANO SOLVAY		
BALISAGE NORD		
Balise n.	Prof. (m)	Distanza (cm)
6	-8,5	42
7	-8,5	9
8	-8,5	12
9	-8,5	10
10	-8,5	23

## 6.7. Confronto con dati pregressi

La prateria di *Posidonia oceanica* è un indicatore che è stato studiato in precedenza già tra il 1989 e il 1994 nell'ambito delle indagini effettuate dal Consorzio per il Centro Interuniversitario di Biologia Marina "G. Bacci", per valutare lo stato delle biocenosi macrobentoniche presenti nell'area costiera antistante il centro abitato di Rosignano Solvay (Li), tra Punta Lillatro e il Pontile Solvada.

Le indagini hanno in primo luogo permesso di effettuare una prima mappatura della prateria di *P. oceanica* e un monitoraggio (tra il 1989 e il 1990) attraverso rilevamenti subacquei, nell'area situata nella parte meridionale verso il Pontile Solvada, in cui sono state rilevate isole di *P. oceanica*.

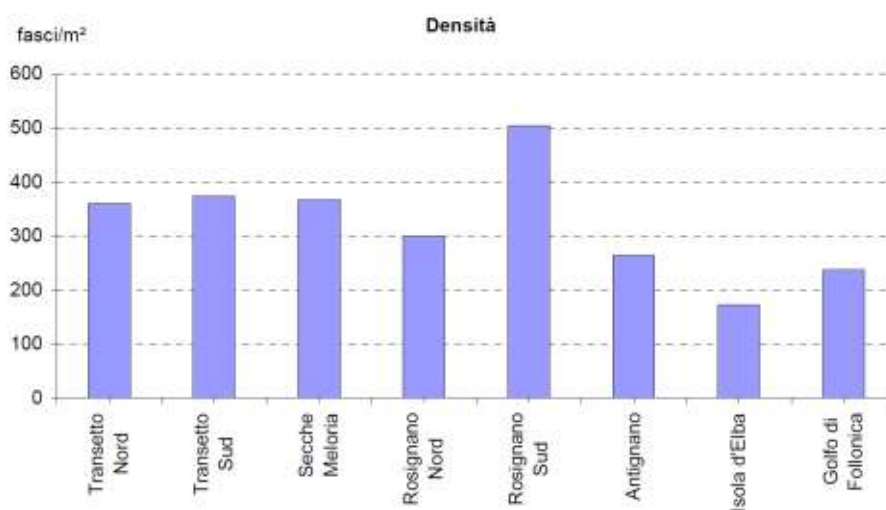
I risultati di questo studio hanno evidenziato una prateria classificata rada (Classe III - da 300 a 400 fasci/m<sup>2</sup>.)

Ulteriori studi svolti dall'ARPAT nel 2007-2008 (Monitoraggio degli effetti degli Scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante, ARPAT, 2008), hanno descritto la prateria situata di fronte la costa di Rosignano alquanto articolata con la presenza di macchie, anche di notevoli dimensioni, soggetta a regressione verso il largo del limite superiore causato da un eccessivo apporto di sedimenti carbonatici legati alla presenza del vicino stabilimento "Solvay".

I dati ottenuti da questo studio sono stati confrontati con quelli ottenuti da altre praterie presenti nell'Arcipelago Toscano, prendendo in considerazione altre quattro praterie sottoposte a monitoraggio dall'ARPAT: Antignano (LI), Isola d'Elba (LI) e Golfo di Follonica e Secche della Meloria situata a tre miglia di distanza dal Porto di Livorno.

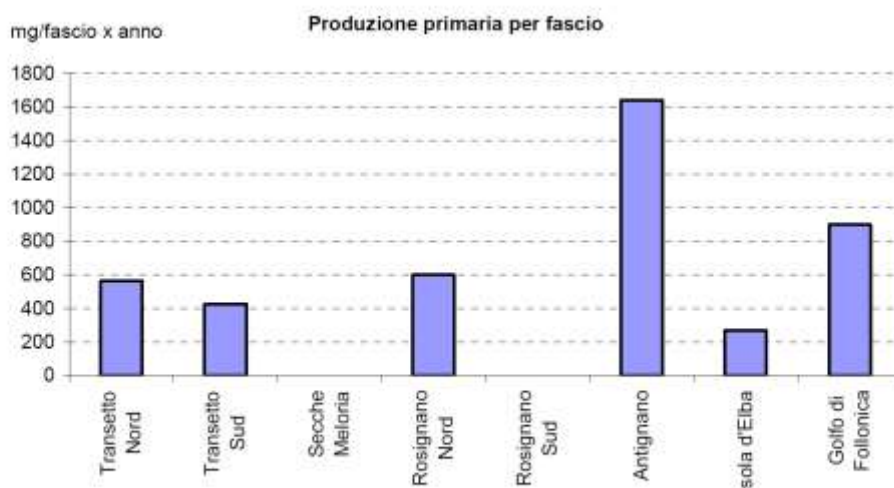
Le praterie comparate sono su fondi di diversa tipologia e a diverse profondità, e quindi i dati ottenuti non sono molto confrontabili.

La densità della prateria di Rosignano viene indicata con valore superiore a 300 fasci/m<sup>2</sup> (Fig. 6.40) che permette di inserirla all'interno delle classi II, III della scala Giraud, e quindi con valori superiori a tre delle praterie di confronto. Questo è normale poichè le misure di densità sono state effettuate ad una profondità di circa 22 metri, profondità a cui la pianta, seppur in buona salute, subisce delle modifiche a causa della minor penetrazione della luce fotosintetizzante. A supporto di questo, la scala di densità proposta da Pergent indica che praterie a profondità simili, 20-22 metri con questi valori di densità sono considerate in condizioni “normali”.



**Figura 6.40: Densità fogliare delle praterie a *P. oceanica* (da Monitoraggio degli effetti degli Scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante, ARPAT, 2008).**

La prateria con densità maggiore è presente nella zona denominata “balise Sud” di Rosignano, (300 fasci/m<sup>2</sup>) che si trova a profondità minore (ca. 7 metri) dove la luce ha una penetrazione maggiore, e per quanto riguarda la produzione primaria per fascio, i valori riportati per l'area di Rosignano (600 mg/fascio), sono confrontabili con quelli presenti in letteratura per praterie confinanti (Fig. 6.41).



**Figura 6.41: Produzione Primaria delle praterie a *P. Oceanica* (da Monitoraggio degli effetti degli Scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante, ARPAT, 2008)**

Monitoraggi più recenti, riguardanti anche la prateria di rosignano, sono stati svolti sempre dall'ARPAT nel 2013-2015, nell'ambito del Monitoraggio delle Acque Marino Costiere della toscana (ARPAT 2015), e riportano una densità di fasci di posidonia di 336,11 fasci/m<sup>2</sup>, confermano la classificazione di “prateria rada” (Classe III - da 300 a 400 fasci /m<sup>2</sup>) (Tab. 6.11).

**Tabella 6.11: Dati relativi al monitoraggio delle praterie a *P. oceanica* in Toscana per l'anno 2014 (da Monitoraggio delle Acque Marino Costiere della toscana, ARPAT 2015)**

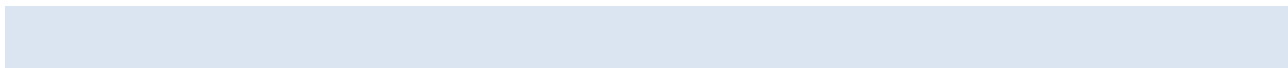
Corpo idrico	Descrizione	Densità	Superficie fogliare	Biomassa epifiti	Biomassa fogliare	Tipo di limite	Prof limite inf
		fascio/m <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup> /fascio	mg/fascio	mg/fascio		m
Costa Rosignano	Rosignano	336,11	245,14	66,86	1229,32	netto	10
Costa Argentario	Porto Santo Stefano	482,64	277,13	106,63	1272,53	progressivo	27,2
Arcipelago Isola d'Elba	Elba Nord	404,86	176,55	963,7	74,33	regressivo	25,6
	Elba Sud	347,22	292,45	155,39	1422,86	netto	23
Arcipelago Isole Minori	Giglio	364,58	214,62	106,08	1607,61	netto	30
	Montecristo	445,83	360,79	51,87	2036,21	netto	31

Il monitoraggio della Prateria di *P. oceanica* del presente studio, è stato effettuato nelle stesse aree (Rosignano Nord e Rosignano Sud) del monitoraggio effettuato nel 2007-2008. I rilievi fatti nell'area a sud di Rosignano, ed effettuati alla stessa profondità (ca 7 metri) mostrano una densità di 431 fasci/m<sup>2</sup>, confrontabile con quella rilevata in precedenza (431 fasci/m<sup>2</sup>). La densità rilevata, mantiene la classificazione di “prateria rada”, ma identificandola come prateria con densità

subnormale inferiore (DSI), evidenzia aspetti di sofferenza a causa del disturbo provocato dalle condizioni di torbidità e risospensione dei materiali finissimi depositati sui fondali, e che influenzano sia le condizioni di illuminazione che di sedimentazione.

I dati di densità fascicolare rilevati a maggiore profondità (ca 20 m) nella prateria nell'area nord (302 fasci/m<sup>2</sup>), sono invece perfettamente coincidenti con quelli rilevati in precedenza (300 fasci/m<sup>2</sup>).

L'indice PREI delle aree stazioni monitorate indica che il livello di salute delle praterie di *Posidonia oceanica* è SUFFICIENTE per la prateria Solvay NORD e BUONO per l'area Solvay SUD, ed è in linea con l'unico dato disponibile di Indice PREI per la *P. oceanica* dell'area di Rosignano la classifica in stato di salute SUFFICIENTE (PREI EQR=0.52; ARPAT 2015) .



## 6.8. Determinazione della biocenosi marine presenti

### 6.8.1. Svolgimento dei rilievi

Lo strumento utilizzato per l'acquisizione batimetrica è un Multibeam Reson SeaBat 7125, un EMF ad altissima risoluzione che registra anche il segnale di backscatter consentendo la realizzazione di carte batimetriche e di mosaici acustici del fondo (Fig. 6.42).

Gli strumenti sono stati montati sulla M/B "Luigi Sanzo" utilizzando un'installazione a palo; gli offset strumentali sono stati accuratamente misurati ed inseriti nel software di acquisizione. Prima di procedere al rilievo batimetrico è stata eseguita la procedura di calibrazione per il calcolo degli angoli residui di installazione tra il multibeam ed il sensore di moto;

Il rilievo morfo-batimetrico è stato svolto tra le batimetriche dei -5 metri e -75 metri di profondità, ed ha interessato un'area di circa 90 Km<sup>2</sup>. Prendendo come punto di riferimento lo stabilimento Solvay, l'area si estende circa 12 Km verso nord, 4 Km verso sud e 8 Km verso il largo. I dati sono stati acquisiti utilizzando la frequenza di 400 kHz per garantire la massima risoluzione possibile; le linee di navigazione sono state pianificate per ottenere una copertura totale dell'area ed una sovrapposizione del 20% tra spazzate adiacenti.

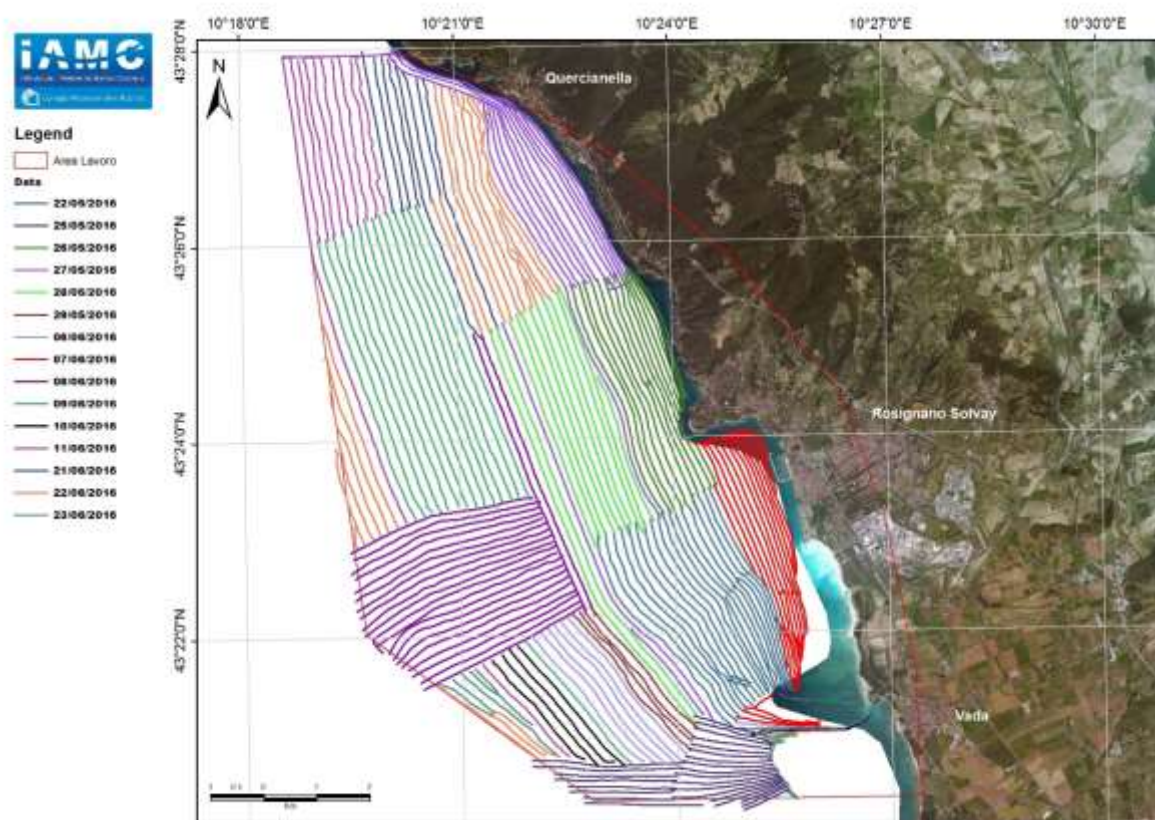



Figura 6.42: Carta di navigazione dell'acquisizione Multibeam e Backscatter

Per realizzare il mosaico acustico del fondo è stato elaborato il dato di *backscatter* che il SeaBat 7125 registra insieme al dato batimetrico.

Quando un'onda acustica emessa incontra un mezzo con una diversa impedenza acustica, viene in parte riflessa, in parte trasmessa e in parte dispersa; la quantità di energia dell'onda retrodiffusa al ricevitore è chiamata *backscatter strength*, o più semplicemente, *backscatter*.

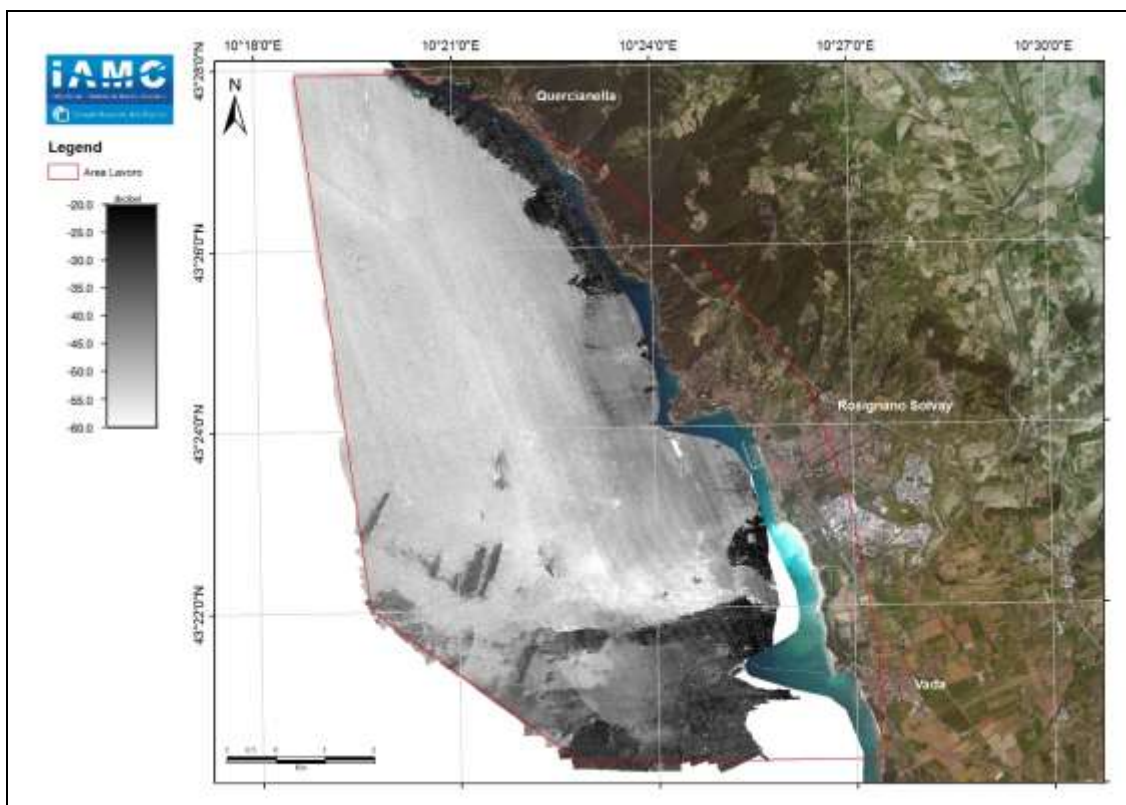
Questo dato è dipendente dalla tessitura, dalla densità e dalla rugosità del fondo. Come si può vedere dalla Tab. 6.12, l'assorbimento dell'onda aumenta al diminuire della classe granulometrica. Questa caratteristica dell'onda consente di realizzare dei mosaici acustici, le cui facies restituiscono informazioni sul tipo di substrato presente.

**Tabella 6.12.: Assorbimento dell'onda acustica in relazione alla granulometria**



Sedimento	Granulometria mm	$\rho$ Kg/m <sup>3</sup>	$v$ m/s	Impedenza
Roccia	>256	4200	1907	5134090
Ciottoli	>64	2350	1874	4109130
Sabbia grossolana	>1	2030	1836	3727080
Sabbia fine	>0.125	1980	1742	3449160
Silt sabbioso	>0.031	1560	1552	2421120
Silt	>0.0078	1430	1535	2195050

Il mosaico finale è stato realizzato alla risoluzione di 1 m, con una scala di grigio (in decibel) che indica maggiore riflettività nel nero (-20 db) e maggiore assorbimento nel bianco (-60 db) (Fig. 6.43).



**Figura 6.43: Mosaico acustico del backscatter da Multibeam**

La carta delle biocenosi marine dell'area indagata è stata realizzata attraverso lo studio dei sonogrammi acustici del Multibeam e della carta del mosaico acustico.

Sono state distinte e caratterizzate le diverse facies acustiche rilevate; infine sono state formulate ipotesi interpretative delle unità cartografiche: fanerogame marine, roccia, sedimenti inconsolidati e principali morfotipi. Dalla restituzione in scala delle unità morfologiche, utilizzando quale supporto il piano di posizionamento, è stata elaborata la prima bozza di cartografia biocenotica mediante modelli di interpretazione.

La valutazione del complesso analitico sulle unità acustiche ha permesso di costruire, per le aree investigate, un quadro interpretativo, che è stato integrato, nei limiti del possibile, dalle osservazioni effettuate in campo, sia per mezzo di campionamenti che direttamente in immersione, in apnea e con ARA.

Per la realizzazione della carta biocenotica è stato utilizzato un software GIS, Manifold 8.0, mentre per la caratterizzazione delle biocenosi è stata utilizzata la simbologia contenuta in Meinesz et al., 1983, con alcune modifiche.

La Carta delle biocenosi, realizzata in scala 1:50.000, è riportata in allegato al presente lavoro (Fig. 6.44 e Allegato 4).

---

### ***6.8.2. Cartografia delle biocenosi***

L'interpretazione dei dati, dei sonogrammi e delle carte di backscatter, unitamente alle osservazioni di campo, hanno consentito di redigere la Carta delle Biocenosi marine (Fig. 6.44. e Allegato 4).

L'area più vicina alla costa, fino circa alla batimetrica di circa -5 metri, non è stata cartografata per problemi di pescaggio dell'imbarcazione.

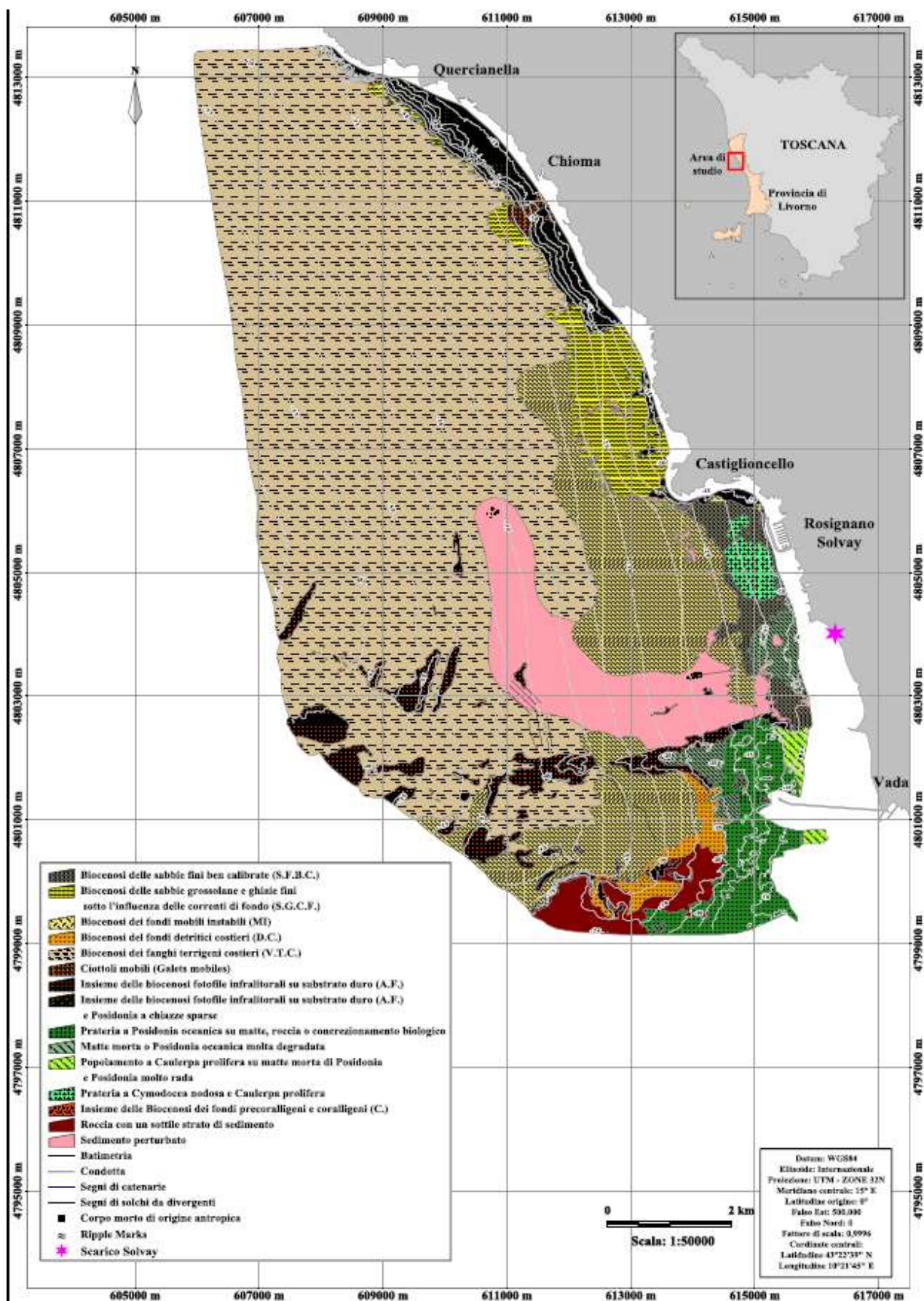


Figura 6.44: Carta delle biocenosi

L'area può essere idealmente suddivisa in due settori, distinti fra loro per le caratteristiche geomorfologiche costiere (una più completa esposizione delle caratteristiche geomorfologiche della costa è riportata nel capitolo sui popolamenti macroalgali - CARLIT), e biocenotiche:

1 – Settore nord, da Quercianella a Castiglioncello;

2 – Settore sud, da Castiglioncello al Pontile Solvay.

Il settore nord, che va geograficamente da Punta del Romito (Quercianella) a nord, fino a Punta Righini (Castiglioncello) a sud, si presenta con una costa prevalentemente alta e rocciosa, a diversa composizione geologica, spesso intervallata da una serie di calette ciottolose e foci di torrenti: numerosi sono i piccoli approdi, protetti da massicciate e moli, che costellano questa fascia costiera.

I fondali del settore sono abbastanza acclivi, rispecchiando la morfologia del litorale, di cui rappresentano la continuazione in mare; l'acclività dei fondali diminuisce proseguendo verso sud, a partire da Chioma e ancor di più fra questa località e Castiglioncello.

Sono presenti, in successione costa-largo, diverse biocenosi afferenti a fondali duri e mobili:

- Un primo tratto, più costiero e a pochi metri di profondità, è caratterizzato da massi franati dalle falesie antistanti, substrati prevalentemente rocciosi quindi, colonizzati dalla biocenosi ad Alghe Fotofile con scarsa presenza di Cistoseireti e con prevalenza di feoficee (*Padina pavonica*, *Halopteris* sp., *Cladostephus hirsutus*, ecc.) e rodoficee incrostanti (*Corallinaceae*). Si ritrovano alcuni cespugli di *Posidonia oceanica* su roccia.
- Segue un ampio tratto roccioso, molto concrezionato, su cui si impianta una prateria di *Posidonia oceanica* su roccia.
- Più al largo, oltrepassata la batimetrica di -30 si ha la transizione verso i fondi mobili, dapprima con una stretta fascia a sabbia grossolana e/o ghiaie, dove si ritrova la biocenosi SGCF e/o DC. Tale facies è più ampia ed estesa in corrispondenza dei conoidi deposizionali in corrispondenza della foce dei vari torrenti che punteggiamo la zona.
- Ancora più al largo si passa ad una platea fangosa pianeggiante molto ampia, in cui le batimetriche si allontanano molto fra di loro e in cui si impianta la biocenosi VTC.

Tale successione mostra una variazione a partire dal promontorio di Case Fortullino, a nord della Baia del Quercetano, in cui si interrompe bruscamente il fondale roccioso, che da qui in poi, fino al termine di questo settore, si ritrova solo in piccoli tratti costieri prima di Castiglioncello; i fondali in

questa zona sono prevalentemente sabbiosi, sabbie fini e/o grossolane, dove si impianta la biocenosi SFBC seguita dalla SGCF, che poi lascia il posto al VTC. Da segnalare, di fronte Castiglioncello, la presenza di un tratto a sedimenti molto fini perturbati, in cui i popolamenti dello zoobenthos sono poco caratterizzanti.

Il settore sud, che va geograficamente da Punta Righini (Castiglioncello) a nord, fino al Pontile Solvay a sud, è geo-morfologicamente ben differente dal precedente: siamo qui in presenza di un ampio tavolato basso e calcarenitico, che inizia in corrispondenza di Castiglioncello e oltrepassa il limite sud dell'area indagata.

Rispetto al settore precedente molto più frequenti ed estese sono le spiagge, fra le quali si segnalano le Spiagge Bianche a Rosignano Solvay, che devono il nome ai depositi bianchi e finissimi scaricati nel tempo dallo stabilimento Solvay.

Il litorale è fortemente antropizzato: numerosi sono i porticcioli turistici, il più esteso dei quali è il porto di Cala de' Medici, e le opere di protezione dei litorali.

Anche i fondali presentano aspetti differenti, e più articolati, dal settore precedente, soprattutto per la presenza di un ampio tavolato roccioso sommerso, che inizia di fronte Punta del Lillatro e prosegue fino a Cecina, ben oltre il pontile Solvay, spingendosi in mare aperto per molti km, costituendo le Secche di Vada.

Gli effetti dei solidi presenti negli scarichi dello stabilimento Solvay hanno avuto, e ancora hanno, una notevole influenza sulla composizione sedimentologica dei fondali, influenzando le biocenosi, fino a grande distanza dalla costa.

Sono presenti, in successione costa-largo, diverse biocenosi afferenti a fondali duri e mobili:

- Un primo tratto, più costiero e fino a pochi metri di profondità, è caratterizzato in genere da sabbia fine e infangata, dove si impianta una biocenosi SFBC in rapida transizione verso il VTC, che qui si ritrova a partire dai -20, -25 m di profondità. Fra le due biocenosi si rinviene, fra Castiglioncello e Vada, una fascia a fondi mobili instabili, molto infangata da un sedimento finissimo, che presumibilmente è di origine antropica.
- In alcuni tratti, soprattutto a nord (Castiglioncello) fra la costa calcarenitica e la spiaggia sommersa, si ritrova una panchina rocciosa, su cui si impianta una rada prateria di *Posidonia oceanica*. Più a sud, fino a Punta del Lillatro, il tavolato calcarenitico naturale, residuo fra le tante opere antropiche presenti, è sottoposto all'azione di abrasione della sabbia sollevata dalle forti mareggiate, che ne asportano in continuazione le componenti biotiche, con il risultato che la roccia risulta quasi nuda.

- Sono presenti, lungo la costa di fronte Cala dè Medici e fino a oltre il Pontile Solvay, a bassa profondità, estensioni più o meno vaste di matte morte di *Posidonia oceanica*, colonizzate per lo più da alghe del genere *Caulerpa* (*C. prolifera* e *C. cylindracea* v. *racemosa*) e in cui sono presenti, a tratti, residui della prateria ancora vitali.
- Oltrepassate le Spiagge Bianche, in un ampio tratto che oltrepassa a sud il pontile Solvay, il substrato è caratterizzato da un notevole tavolato roccioso, alto anche diversi metri rispetto al fondale mobile circostante, colonizzato quasi ovunque da una prateria di *Posidonia oceanica*, inizialmente molto degradata e con frequenti matte morte ai bordi e al suo interno, per poi infittirsi e arrivare fin oltre i -20, -25 metri di profondità, dove si riscontrano estese matte morte. In ampi tratti la *Posidonia oceanica* si impianta, oltre che su matte, direttamente su roccia, ricoperta quest'ultima da uno spesso strato organogeno fortemente concrezionato e fessurato. In queste zone, abbastanza estese, *Posidonia oceanica* convive con la biocenosi AF (a *Padina pavonica* e altre feoficee, con assenza di *Cystoseira* spp.) e del precoralligeno sulle pareti verticali del concrezionamento (*Peyssonnelia* spp., *Flabellia petiolata*, *Codium bursa*, Corallinacee incrostanti, Briozoi, Poriferi, ecc.), mentre i canali creati dai dislivelli della roccia sono riempiti da sedimenti, grossolani misti a finissimi e biancastri, in cui si impianta la prateria, in una successione ecologica caotica e poco cartografabile.
- Alla base del tavolato roccioso, che si spinge al largo in modo continuo, e che si restringe man mano che ci si allontana dalla costa, si passa bruscamente ai fondali mobili, inizialmente detritici (DC) e quindi fortemente infangati (VTC). Si nota, dalle prospezioni acustiche effettuate, la presenza su questi fondali di numerosi segni di attività di pesca a strascico (solchi di divergenti), ad una profondità compresa fra i -35 e i -50 m. Un ampio tratto roccioso, più a ovest, risulta inoltre ricoperto da uno strato più o meno sottile di sedimenti, che non consentono lo sviluppo di biocenosi apprezzabili.
- Più al largo e più a nord, isolate nella platea fangosa, si rinvencono numerose strutture rocciose che costituiscono probabilmente i contrafforti delle Secche di Vada, e che sono presumibilmente colonizzate dal popolamento coralligeno, data la profondità (oltre i -50 metri), tipico anche delle pareti rocciose delle Secche.

L'intera area meridionale risulta fortemente interessata dal sedimento finissimo e biancastro di origine antropica.

## 7. ANALISI DEI POPOLAMENTI BENTONICI: LE MACROALGHE

Il metodo CARLIT, proposto per la prima volta da Ballestreros et al. (2007) e la cui metodologia è stata messa a punto da ISPRA (2008; 2012), sfrutta lo sviluppo lineare dei popolamenti algali superficiali che si sviluppano in habitat superficiale.

In particolare i popolamenti oggetto di campionamento con il metodo CARLIT sono quelli che si sviluppano immediatamente al di sopra (Mesolitorale inferiore, da 0 a 20 cm circa) e al di sotto (Frangia infralitorale, da 0 a 30-50 cm di profondità) dello “zero biologico” (Pérès & Picard, 1964), quest’ultimo inteso come il livello medio del mare, derivante dall’effetto combinato dell’idrodinamismo (maree e moto ondoso) e della morfologia della costa.

Pertanto, ai fini del calcolo dell’indice CARLIT, l’osservazione in campo deve essere rivolta esclusivamente ai popolamenti di questa stretta fascia superficiale, ignorando i popolamenti fotofili che si estendono nella zona perennemente sommersa del piano infralitorale.

Ciò rende il CARLIT uno strumento di facile applicazione e rapida esecuzione in quanto, proprio in virtù della loro posizione, l’osservazione di questi popolamenti è generalmente piuttosto immediata ed il campionamento non richiede in genere la discesa in acqua, se non per un più accurato rilievo in presenza di dubbi e/o di scarsa visibilità dovuta a moto ondoso.

Come indica il nome stesso (CARLIT = Cartografia Litorale), lo strumento base per l’applicazione del metodo CARLIT è un supporto cartografico, come ad esempio una fotografia aerea, sulla quale si annotano le comunità osservate.

Questo va ricordato per sottolineare il fatto che il quadro fornito dal CARLIT è assimilabile, appunto, ad un quadro aereo, ovvero ad una visione di insieme dello stato della costa campionata, la quale, per definizione, ci darà sempre una visione generale delle comunità algali presenti senza mai fornire il dettaglio di esse. Ciò significa che il CARLIT, per sua stessa natura, non tiene conto di situazioni locali puntuali (risorgive d’acqua dolce, sorgenti puntuali di nutrienti, insenature particolari della costa, ecc.) che verranno, pertanto, mediate sugli ampi tratti di costa campionati.

L’indice CARLIT per quel settore verrà poi calcolato normalmente ed il suo valore potrebbe risultare, pertanto, inferiore al valore atteso in assenza di pressione; tuttavia, venendo mediato sui valori degli altri settori che definiscono lo stato ecologico del corpo idrico, non ne inficerà la classificazione.

Lo strumento base per una corretta applicazione del metodo CARLIT è il supporto cartografico, che può essere costituito da una fotografia aerea stampata su carta plastificata, oppure da sistemi palmari muniti di software mobile GIS, mediante il quale effettuare la cartografia del litorale: in questa indagine è stato utilizzato quest'ultimo metodo, avvalendosi di un GIS open source sviluppato appositamente per palmare (software SWMAP).

I dati possono essere raccolti, in funzione del software cartografico disponibile, in due modi, cartografia in continuo e cartografia per settori e, di conseguenza, le unità di campionamento possono avere lunghezza variabile o fissa.

Sia in caso di cartografia in continuo (opzione da prediligere ed effettivamente utilizzata in questo studio) che in quello per settori, l'unità minima di campionamento è di 50 metri.

Sul supporto cartografico, si annotano le comunità caratteristiche delle scogliere superficiali rilevate e le situazioni geomorfologiche rilevanti (SGR; Tab. 7.1) corrispondenti alle comunità osservate.

Le unità di campionamento, sia per quel che riguarda le comunità che le SGR, sono settori omogenei di linea di costa. I tratti con strutture artificiali (barriere, moli, porti) e le spiagge non sono stati considerati fra le SGR.

**Tabella 7.1: SGR comunemente utilizzate**

<b>Situazione geomorfologica rilevante SGR</b>	<b>EQV<sub>rif</sub></b>
BM - Blocchi metrici naturali	12.2
FB - Falesia bassa naturale	16.6
FA - Falesia alta naturale	15.3

I livelli di sensibilità dei popolamenti (SLi) utilizzati sono i seguenti (Tab. 7.2):

**Tabella 7.2: Popolamenti macroalgali oggetto dell'analisi CARLIT e relativi Valori di sensibilità (SL)**

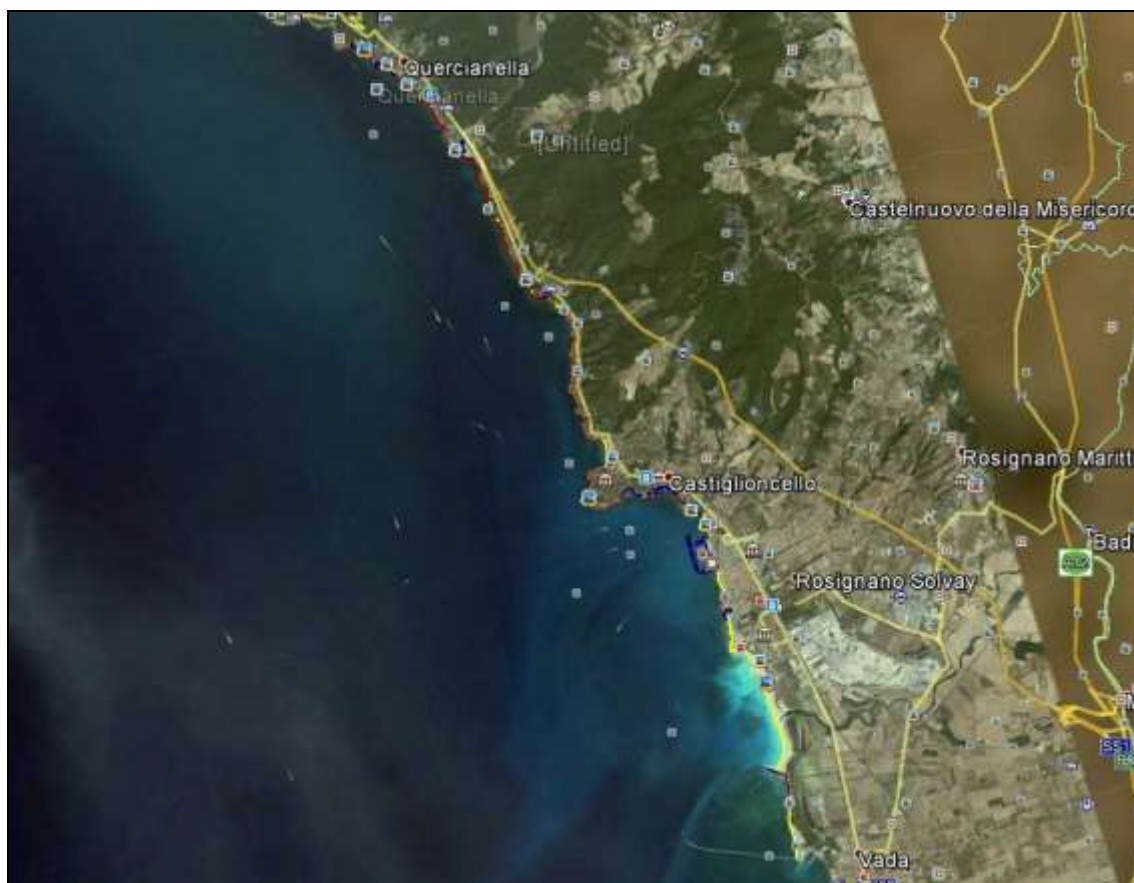
	Categoria	Descrizione	Valore di sensibilità
	Trottoir	Concrezioni a marciapiede ("trottoir") di <i>Lithophyllum byssoides</i> ( <i>L. trochanter</i> e <i>Dendropoma</i> <sup>*</sup> )	20
Con popolamenti a <i>Cystoseira</i>	<i>Cystoseira brachycarpa/crinitta/elegans</i>	Popolamenti a <i>C. brachycarpa/crinitta/elegans</i>	20
	<i>Cystoseira</i> in zone riparate	Popolamenti a <i>Cystoseira barbata/foeniculacea/humilis/spinosa</i>	20
	<i>Cystoseira amentacea/mediterranea</i> 5	Cinture continue a <i>C. amentacea/mediterranea</i>	20
	<i>Cystoseira amentacea/mediterranea</i> 4	Cinture quasi continue a <i>C. amentacea/mediterranea</i>	19
	<i>Cystoseira amentacea/mediterranea</i> 3	Popolamenti abbondanti a <i>C. amentacea/mediterranea</i>	15
	<i>Cystoseira amentacea/mediterranea</i> 2	Popolamenti scarsi a of <i>C. amentacea/mediterranea</i>	12
	<i>Cystoseira compressa</i>	Popolamenti a <i>C. compressa</i>	12
	<i>Cystoseira amentacea/mediterranea</i> 1	Rare piante isolate di <i>C. amentacea/mediterranea</i> <sup>**</sup>	10
Senza popolamenti a <i>Cystoseira</i>	<i>Dictyota</i> / <i>Stypocaulaceae</i>	Popolamenti a <i>Padina/Dictyota/Dictyopteris/Taonia/Stypocaulon</i>	10
	<i>Corallina</i>	Popolamenti a <i>Corallina elongata</i>	8
	Corallinales incrostanti	Popolamenti a <i>Lithophyllum incrustans</i> , <i>Neogoniolithon brassica-florida</i> e altre Corallinales incrostanti	6
	Mitili	Popolamenti a <i>Mytilus galloprovincialis</i> (Mitilaie)	6
	<i>Pterocladia/Ulva/Schizymenia</i>	Popolamenti misti a <i>Pterocladia/Ulva/Schizymenia</i>	6
	<i>Ulva/Cladophora</i>	Popolamenti a <i>Ulva</i> e/o <i>Cladophora</i>	3
	Cianobatteri/Derbesia	Popolamenti dominate da Cyanobacteria e/o <i>Derbesia tenuissima</i>	1
Fanerogam	<i>Posidonia</i> - récif	Formazioni affioranti di <i>Posidonia oceanica</i> ("récif")	20
	<i>Cymodocea nodosa</i>	Praterie superficiali di <i>Cymodocea nodosa</i>	20
	<i>Nanozostera noltii</i>	Praterie superficiali di <i>Nanozostera noltii</i>	20

<sup>\*</sup> Formazioni organogene tipiche della Sicilia e di altre regioni del Sud Italia.

<sup>\*\*</sup> In caso di presenza di rare piante isolate di *C. amentacea/mediterranea*, si annota anche la comunità dominante (valore di sensibilità risultante: valore medio).

## 7.1. Attività di campionamento

La caratterizzazione dei popolamenti macroalgali costieri con il metodo CARLIT è stata effettuata in accordo con la metodologia messa a punto da ISPRA (2012), su n. 18 km di costa da Quercianella a nord al Pontile Solvay a sud, per uno sviluppo totale di circa 28 km, comprese insenature e tratti artificiali (Fig. 7.1).



**Figura 7.1: Linea di costa esaminata col metodo CARLIT**

Utilizzando la metodologia in continuo, la linea di costa veniva così indagata, fino al limite a sud (Pontile Solvay), raccogliendo e annotando, su apposito modulo, dati, foto georeferenziate e video, sui popolamenti vegetali esistenti, annotando la morfologia della costa e ubicando i punti in cui si verificava una discontinuità fra i vari popolamenti e/o morfologie costiere.

Nei casi dubbi, un operatore esperto in riconoscimento delle biocenosi bentoniche si tuffava per verificare il popolamento esistente, scattando immagini con la fotocamera subacquea. I rilievi sono stati svolti con l'ausilio di un battello pneumatico, in grado di potersi spingere fin sotto costa, in modo da consentire l'approccio visivo da parte degli operatori.

## **7.2. Analisi macroalghe**

I dati raccolti in campo sono stati quindi sottoposti ad input e successiva elaborazione, utilizzando un software GIS (Manifold 8.0) e fogli elettronici Excel.

E' stata preliminarmente realizzata una griglia in Excel, in cui venivano riportati i dati di campo, il cui modulo è riportato in seguito:

Punto inizio	Latitudine inizio	Longitudine inizio	Punto fine	Latitudine fine	Longitudine fine	Lunghezza (m)	Foto Sub N.	Foto costa N.	Morfologia	Comunità macrolagale rilevata	Note
1			2								
2			3								
3			4								
4			5								
5			6								
6			7								
7			8								
8			9								
9			10								
10			11								
11			12								
12			13								
13			14								
14			15								
15			16								
16			17								
17			18								
18			19								
19			20								
20			21								

Si provvedeva quindi ad inserire i relativi valori di morfologia e SLi, di ogni segmento di costa omogeneo rilevato, e successivamente all'elaborazione dei relativi valori di EQV calc, EQR e Giudizio, sulla base della metodologia in uso (ISPRA, 2012), utilizzando la seguente equazione:

$$EQR = \frac{(EQV \text{ calc.} \times \text{Lungh.})}{EQV \text{ rif.}} \times \frac{1}{\text{Lungh.}}$$

dove:

- EQV rif. rappresenta il valore della corrispondente SGR (vedi tab XXX sopra riportata)
- Lungh. è la lunghezza del tratto di costa omogeneo esaminato;
- EQV calc. è la media dei SLi rilevati nel tratto di costa esaminato.

Il valore di EQR calcolato per ogni tratto di costa è stato quindi rappresentato con un colore specifico, secondo la seguente scala (Tab. 7.3), che indica lo Stato di qualità dell'ambiente esaminato.

Ultimo passaggio è stata la restituzione cartografica dello stato di qualità dei singoli settori. Mediante un sistema GIS si è provveduto a contrassegnare ciascun settore con il colore corrispondente al proprio valore di EQR.

**Tabella 7.3: Valori dell'EQR CARLIT e giudizio di qualità ambientale**

<b>EQR</b>	<b>SE</b>
> 0,75-1	Elevato
> 0,60-0,74	Buono
> 0,40-0,59	Sufficiente
> 0,25-0,39	Scarso
0-0,24	Cattivo

### **7.3. Risultati macroalghe**

L'analisi sul popolamento macroalgale presente sul litorale che va da Quercianella a nord e il pontile Solvay a sud, si è svolto giorno 17/10/2016 e ha fornito i dati necessari alla formulazione dell'indice CARLIT.

Il rilievo, che è stato condotto nella mattina e nel primo pomeriggio, ha visto una condizione di alta marea molto pronunciata nelle prime ore, per poi calare intorno a mezzogiorno e nel pomeriggio, motivo per cui l'orizzonte superficiale oggetto del primo tratto risultava interamente sommerso.

Le condizioni di mare calmo, caratterizzanti la prima parte della mattinata, lasciavano il posto ad un moto ondoso proveniente da SW, che batteva la parte superficiale soprattutto nella seconda parte della mattina e nel pomeriggio, rendendo problematiche le operazioni di avvicinamento alla costa e dell'ispezione in acqua.

Si riporta di seguito una breve descrizione sulle caratteristiche morfologiche del tratto di costa esaminata.

#### ***7.3.1. Geomorfologia costiera e popolamenti macroalgali associati***

Il tratto di costa esaminata presenta molteplici aspetti, sia dal punto di vista geomorfologico che dei popolamenti vegetali associati alla fascia batimetrica del litorale in esame che, come da metodologia, ha riguardato i piani Mesolitorale inferiore e la Frangia infralitorale.

La geologia del sito in esame si presenta molto variegata ed articolata, con numerose facies litologiche, che ben rappresentano le vicissitudini tettoniche e sedimentarie del territorio costiero.

A partire dal limite settentrionale dell'area in esame, località Quercianella nel comune di Livorno, la costa si presenta con una falesia alta e il substrato geologico appartiene ai “Gabbri”, roccia magmatica intrusiva olocristallina, formata principalmente da plagioclasio e pirosseni, di cui la località rappresenta l'olotipo, in quanto fu scoperta proprio in questa zona dal geologo Von Buch.

La SGR è quindi FA (Falesia Alta) e il popolamento macroalgale presente è caratterizzato dall'assenza di *Cystoseira* e *trottoir* a *Lithophyllum*, mentre sono presenti *Corallina*, *Jania*, *Dictyota*, ecc. (Fig. 7.2).



**Figura 7.2: Popolamento macroalgale a Quercianella**

Proseguendo, sempre in località Quercianella, si incontra un piccolo porticciolo, protetto da una massicciata realizzata in massi calcarei, a cui segue una costa alta a differente *facies* geologica, afferente alle “Argilliti e calcari silicei e Argilloscisti del Palombini”, caratterizzata da massi franati dal litorale che punteggiano la linea di costa fino a Case Fortullino, a sud di Chioma, intervallati da piccole calette ciottolose, a tratti ricoperte da banquette di *Posidonia oceanica*, foci di torrenti e opere a difesa della costa.

In questo tratto di costa siamo soprattutto in presenza di Blocchi metrici (SGR = BM), franati dalla falesia retrostante, dove si insedia un popolamento macroalgale a prevalenza di *Corallina elongata* e *Dictyota*, a tratti accompagnate da *Jania* e *Cladostephus* (Fig. 7.3).



**Figura 7.3: Popolamento macroalgale prevalente sui BM nel litorale di Chioma**

Proseguendo verso sud, a partire da Santa Lucia e fino a metà della Baia del Quercetano, si assiste ad un repentino cambio nella geomorfologia costiera: siamo in presenza di una roccia compatta verdastra, la cosiddetta “Serpentinite”, che è una roccia ultrafemica metamorfizzata appartenente alla famiglia delle peridotiti. La costa anche qui è inframmezzata da foci di torrenti, calette ciottolose, opere di difesa costiera e piccoli approdi.

Il tipo morfologico prevalente è la Falesia bassa (FB), con un breve tratto a Falesia alta (FA), mentre il popolamento macroalgale prevalente vede, a partire dal settore più settentrionale, proseguire l’assemblaggio precedentemente osservato, ossia con prevalenza di *Corallina*, *Dictyota* e *Jania*, mentre più a sud si osserva la comparsa di un popolamento più strutturato, con presenza di *Cystoseira compressa*, *Corallina* e *Jania*, oltre ad alghe Corallinacee incrostanti.

In alcuni tratti, nella zona della Buca dei Corvi, sugli scogli affioranti compare *Lithophyllum byssoides* e/o *L. tortuosum*, formante cercini nell’orizzonte superiore del mesolitorale (Fig. 7.4).



**Figura 7.4: Popolamento macroalgale prevalente sulla FB del litorale della Buca del Corvo, con presenza di *Lithophyllum byssoides* e/o *L. tortuosum***

All'interno della Baia del Quercetano, lato meridionale, si assiste all'ennesima transizione geologica: dopo una breve spiaggia sabbiosa inizia una costa a falesia caratterizzata dal "Gabbri", roccia magmatica intrusiva già incontrata a Quercianella, che si ritrova fin quasi alla Punta Righini, a Castiglioncello, dove si passa, per un breve tratto, ad una nuova transizione geologica con una falesia bassa calcarea, i "Conglomerati di Villa Mirabella", seguita dai molto simili alla precedente "Calcari di Castelnuovo", ma senza brecce al suo interno.

Il popolamento macroalgale è caratterizzato anche qui da *Cystoseira compressa*, *Jania*, *Alghe calcaree incrostanti*, *Corallina*, *Polysiphonia*, a diverse coperture e modalità di assemblaggio: è presente in un breve tratto in ombra ed esposto a nord, una cornicetta a *Lithophyllum byssoides* e/o *L. tortuosum* (Fig. 7.5).



**Figura 7.5:** Popolamento macroalgale prevalente sulla FB del litorale di Punta Righini, con presenza di *Lithophyllum byssoides* e/o *L. tortuosum*

Oltrepassata Punta Righini e fino al porticciolo di Castiglioncello prosegue la costa bassa calcarenitica, ma con un impoverimento progressivo dell'assemblaggio macroalgale, che vede qui la predominanza di Alge calcaree incrostanti, *Corallina*, *Jania*, *Polysiphonia* (Fig. 7.6).



**Figura 7.6.:** Popolamento macroalgale prevalente sulla FB del litorale precedente a ovest il porticciolo di Castiglioncello, con prevalenza di *Polysiphonia* sp.

Dal porticciolo di Castiglioncello fino a Punta del Lillatro, nell'abitato di Rosignano Solvay, incontriamo una lunga sequenza di piccoli approdi, nonché il grande porto turistico "Cala de' Medici" con la sua possente diga foranea a tetrapodi cementizi, inframmezzati da brevi tratti

spiaggia e di costa rocciosa bassa calcarenitica, denominata “Panchina di Castiglioncello” e “Calcareniti sabbiose di Castiglioncello e Biserno”, e che ospita nel complesso un popolamento molto depauperato, a prevalenza di Cianoficee e alghe calcaree incrostanti (Fig. 7.7).



**Figura 7.7: Tipologia dei tratti rocciosi calcarenitici naturali antistanti Rosignano Solvay**

Tale situazione del popolamento litorale è molto probabilmente dovuta, oltre alla forte presenza antropica ed industriale nell’area, anche ai bassi fondali sabbiosi antistanti i brevi tratti calcarenitici che, durante le mareggiate, esercitano una costante azione levigatrice sul biota non consentendo l’impianto e lo sviluppo di popolamenti più strutturati.

Oltre la Punta del Lillatro si aprono le cosiddetta “Spiagge Bianche” che proseguono, per circa 2 km, fino ad una diga ortogonale alla linea di costa che trattiene la sabbia nella sua deriva litorale verso sud: al suo interno sfocia prima l’effluente dello stabilimento Solvay, con i suoi apporti di fanghi carbonatici che influenzano l’intera fascia costiera e i suoi fondali, nonché il fiume Fine.

Oltrepassata la diga, la spiaggia si mostra inizialmente fortemente in erosione, tanto che sono state realizzate numerose opere di protezione della costa con massi frangiflutti, mentre più a sud, e fino al pontile Vittorio Veneto a servizio della Solvay (Pontile Solvay), ricomincia la spiaggia che si va via espandendo avvicinandosi al pontile.

### 7.3.2. Classificazione EQB macroalghe CARLIT

I risultati dell'indagine sul popolamento macroalgale litorale, condotta con il metodo CARLIT, sono riportati nella seguente Tab. 7.4 e dettagliati nell'allegato 5 del presente documento.

Il valore medio dell'EQR CARLIT, misurato per l'intera costa in esame, con esclusione dei tratti antropizzati e delle spiagge, è di EQR = 0.59, che inquadra l'area con un giudizio Sufficiente (Tab. 7.4).

**Tabella 7.4: Valori EQR CARLIT e giudizio ambientale per tratti di costa**

Settore	da	a	Lunghezza (m)	SGR	Media EQR	Giudizio
1	Punta del Romito	Quercianella	293	FA	0,59	Sufficiente
2-16	Quercianella	Chioma	2003	BM	0,74	Buono
17-26	Chioma	Fortullino	3055	BM	0,74	Buono
27-34	Fortullino	S. Lucia	728	FB	0,52	Sufficiente
35-39	S. Lucia	Quercetano	3134	FB	0,78	Elevato
40-44	Quercetano	Castiglioncello	1995	FB	0,54	Sufficiente
45-59	Castiglioncello	Cala De' Medici	1138	FB	0,23	Cattivo
60-66	Cala De' Medici	Pontile Solvay	938	FB	0,21	Cattivo
MEDIA EQR					0,59	Sufficiente

Se si entra più nel dettaglio si può però notare che la situazione risulta abbastanza variegata in quanto per lunghi tratti, soprattutto nel tratto settentrionale della costa, da Quercianella a Fortullino per quasi 5 km, il giudizio dato dall'EQR CARLIT è Buono, mentre per un lungo tratto di oltre 3 km, da S. Lucia alla baia del Quercetano, il giudizio è addirittura Elevato.

La parte meridionale dell'area, di contro, a partire da Castiglioncello fino a al Pontile Solvay, relativamente ai tratti cartografabili col CARLIT, mostra un giudizio dell'EQR Cattivo.

L'analisi della situazione, quindi, mostra che il popolamento algale è sicuramente influenzato, nella sua composizione, dalla tipologia del substrato geologico d'impianto che, come detto in precedenza, mostra una grande varietà di tipi litologici, da quelli basaltici e metamorfici, alle falesie calcaree, fino ai bassi tavolati calcarenitici, ma che anche che la qualità delle acque ha sicuramente un loro

ruolo nel permettere o meno l'insediamento e lo sviluppo di alcune alghe ad elevato valore ecologico per questa fascia batimetrica, come ad es. *Cystoseira spp.*

Si rimarca, infatti, la completa assenza di *Cystoseira amentacea* v. *stricta* e *C. mediterranea*, che sono tipiche dei litorali mediterranei in buono stato di equilibrio, mentre troviamo, in diversi tratti, *Cystoseira compressa* e le Corallinacee come *Corallina elongata*, che sono a stadi inferiori nella successione ecologica verso le condizioni *climax*, ovvero la fascia a *Cystoseira amentacea* e/o *C. mediterranea*.

Di contro in alcuni punti a nord di Castiglioncello, si sono ritrovati cercini di *Lithophyllum byssoides* e/o *L. tortuosum*, che non formano però il *trottoir* ad elevato valore ecologico e ambientale.

In lunghi tratti del litorale, infine, soprattutto a sud di Castiglioncello fino al Pontile Solvay, nell'area quindi interessata dal centro abitato di Rosignano Solvay, dalla presenza di fiumi di una certa importanza (Fiume Fine) e dagli scarichi dello stabilimento Solvay, le piattaforme calcarenitiche, che rappresentano buona parte dei substrati duri naturali rimasti indenni dalla forte antropizzazione dell'area, mostrano popolamenti vegetali più o meno effimeri e di bassissima qualità ecologica.

A questa situazione non è comunque certamente estranea l'azione levigatrice della sabbia sui popolamenti litorali delle piattaforme calcarenitiche che, infatti, non si spingono che per pochissimo in profondità e rimangono così esposte alle mareggiate da SW che probabilmente asportano continuamente le plantule insediate.

Nell'area marina di Rosignano non sono ancora disponibili dati di studi precedenti con applicazione dell'indice CARLIT, e quindi non possibile fare un confronto con i risultati del presente studio.

Infatti, relativamente alle coste toscane, l'ARPAT nel 2014 (ARPAT, 2015) ha applicato l'indice I'EQB Macroalghe (CARLIT) per la classificazione dello stato ecologico di alcuni corpi idrici della Toscana, prendendo in considerazione le comunità superficiali di macroalghe del substrato in cinque siti, aventi caratteristiche di naturalità non confrontabili con quelle dell'area marina oggetto di Rosignano Solvay.

## 8. ANALISI DEI POPOLAMENTI BENTONICI: IL CORALLIGENO

Nel Mar Mediterraneo i sistemi litorali profondi (tra 20 – 150 m di profondità), sono generalmente colonizzati da popolamenti bentonici di fondo duro dominati da organismi calcarei. All'insieme di tali popolamenti è dato il nome di Coralligeno, un habitat endemico del Mediterraneo, ed uno dei più importanti ambienti marino-costieri.

Questo ambiente è caratterizzato da un substrato di origine organogena prodotto principalmente da alghe rosse incrostanti, appartenenti all'ordine delle Corallinales che crescono in condizione di sciafilia (Ballestreros, 2006), cui si associano numerosi organismi animali sessili, come Briozoi, Cnidari, Poriferi, ecc., che contribuiscono all'accrescimento dei bioconcrezionamenti e ne aumentano la complessità spaziale e funzionale.

Le comunità coralligene, in termini di biodiversità, sono quindi paragonabili alle praterie di *Posidonia oceanica*.

I popolamenti coralligeni sono particolarmente sensibili a stress ambientali, sia di origine naturale che antropica, e questo ne fa un ottimo indicatore per la qualità ambientale dei fondali più profondi.

Per questo motivo la Direttiva Acque dell'UE – *Water Framework Directive* (2000) ha inserito il Coralligeno all'interno dell'insieme di indicatori di stato ecologici da sottoporre a monitoraggio ed anche la *Marine Strategy Framework Directive* (2008) ha posto l'attenzione su questi importanti popolamenti bentonici.

L'assemblaggio di specie del Coralligeno ha come fattore comune la spiccata sciafilia, ossia predilige condizioni di penombra (pareti verticali, anfratti e grotte), che evita la competizione con le specie fotofile, che in genere sono più veloci e competitive per la conquista dello spazio vitale.

L'origine di questo concrezionamento biologico è prevalentemente vegetale, in quanto caratterizzato dall'impianto di alghe calcaree corallinacee dei generi *Mesophyllum*, *Lithothamnion* e *Lithophyllum*.

A questo impianto originario si vanno nel tempo sovrapponendo nuovi strati di specie bentoniche sia animali che vegetali, che hanno spesso in comune la capacità di fissare il carbonato di calcio, alla stregua delle barriere coralline ma con un meccanismo biologico ben differente, e quindi di contribuire alla crescita del concrezionamento.

Il risultato finale è un popolamento che continuamente si accresce, ma che nel contempo, a causa della sua fragilità strutturale, è sottoposto a continue demolizioni per via meccanica e biologica; esistono infatti numerose specie animali, soprattutto gli echinodermi e i poriferi, che hanno la capacità di decomporre e perforare la matrice calcareaa.

Un'altra caratteristica che contraddistingue il coralligeno da altri popolamenti bentonici è la sua grande complessità morfo-funzionale. Le successioni di accrescimento e demolizione creano un habitat riccamente fessurato e morfologicamente tormentato, che favorisce l'insediamento, anche nella stessa area di fondale, di moltissimi organismi che competono fra loro per lo spazio e per le risorse, con continue variazioni di facies a seconda del grado di esposizione alle condizioni di luce e idrodinamiche.

Ne consegue un'elevata eterogeneità strutturale del popolamento del Coralligeno, e quindi un'elevata biodiversità che ne fa un habitat estremamente sensibile alle variazioni climatiche e alle perturbazioni indotte dalle attività umane.

Uno dei fattori che preoccupa la comunità scientifica è la sensibilità che i popolamenti a matrice calcareaa mostrano verso l'aumento dell'acidità delle acque, indotte dall'incremento di CO<sub>2</sub> che si registra ormai da diversi decenni a causa dei cambiamenti climatici. L'abbassamento del pH, infatti, costituisce un serio pericolo per la tenuta e il ricambio dei popolamenti del Coralligeno, che vede l'indebolimento progressivo delle sue condizioni strutturali con perdita importante di biodiversità.

L'aumento della sedimentazione, dovuta principalmente all'influenza delle attività antropiche sulla terraferma, è un altro grave problema che affligge il Coralligeno, in quanto soffoca i popolamenti e ne banalizza la struttura ecologica.

La morfologia tormentata e riccamente fessurata del Coralligeno crea le condizioni ideali per la fauna bentonica: questo è infatti l'habitat ideale per un gran numero di specie di pesci e crostacei di grandissima importanza per l'economia alieutica, motivo per cui l'habitat Coralligeno è strategico sia per la biodiversità ma anche per l'economia delle popolazioni costiere che vivono di pesca.

Le specie che più contribuiscono alla fisionomia del Coralligeno sono, fra i vegetali, quelle incrostanti il substrato, come diverse *Corallinaceae* (*Mesophyllum alternans*, *Lithophyllum stictaeforme*, ecc.) e *Peyssonnelia* spp., su cui si impiantano raggruppamenti di specie a portamento eretto, come *Flabellia petiolata* e *Zanardinia typus*, *Codium bursa*, ecc., mentre fra le specie dello zoobenthos spiccano i Briozoi (*Myriapora truncata*, ecc.), Cnidari (*Leptopsammia pruvoti*, *Corallium rubrum*, ecc.), Poriferi, ecc.

E' quasi sempre presente, inoltre, un feltro algale (Turf) composto da numerose specie, come *Womersleyella setacea*, *Heterosiphonia crispella*, *Anthithamnion* sp., *Polysiphonia furcellata*, *P. subulifera* e *Cladophora prolifera*.

L'indice che viene utilizzato in questo studio, è l'indice ESCA (*Ecological Status of Coralligenous Assemblages*) (Cecchi et al., 2014), calcolato tramite un metodo fotografico con metodologie non distruttive.

Il campionamento fotografico permette l'analisi di un grande numero di campioni ed è particolarmente importante in habitat profondi dove il tempo di lavoro sott'acqua è limitato. Questo indice si basa su dati ottenuti da campioni fotografici quali: *Sensitivity Level* (SL),  $\alpha$ -diversità,  $\beta$ -diversità.

Il valore SL è calcolato in base a dati di presenza/assenza ed abbondanza di taxa sensibili. L' $\alpha$ -diversità rappresenta la diversità dell'assemblaggio, calcolata come il numero di specie per campione (ricchezza di specie, S). Infine, la  $\beta$ -diversità rappresenta l'eterogeneità dell'assemblaggio calcolata come dispersione a livello dei centroidi.

Questi descrittori sono in accordo con i requisiti richiesti dalla WFD; sono facili da misurare ed ecologicamente rilevanti.

L'indice ESCA si basa esclusivamente su specie algali, la cui presenza e copertura viene misurata sulla base di immagini fotografiche raccolte in condizioni standard, e sottoposte ad elaborazione con software dedicati, quali IMAGE J e PHOTOQUAD.

## 8.1. Attività di campionamento

La caratterizzazione del popolamento coralligeno con il metodo ESCA è stata effettuata su n. 2 siti delle Secche di Vada.

Per mezzo di un veloce battello in Vtr, munito di ecoscandaglio e GPS cartografico, ci si è recati sui 2 punti selezionati, situati entrambi sulle Secche di Vada (Fig. 8.1).

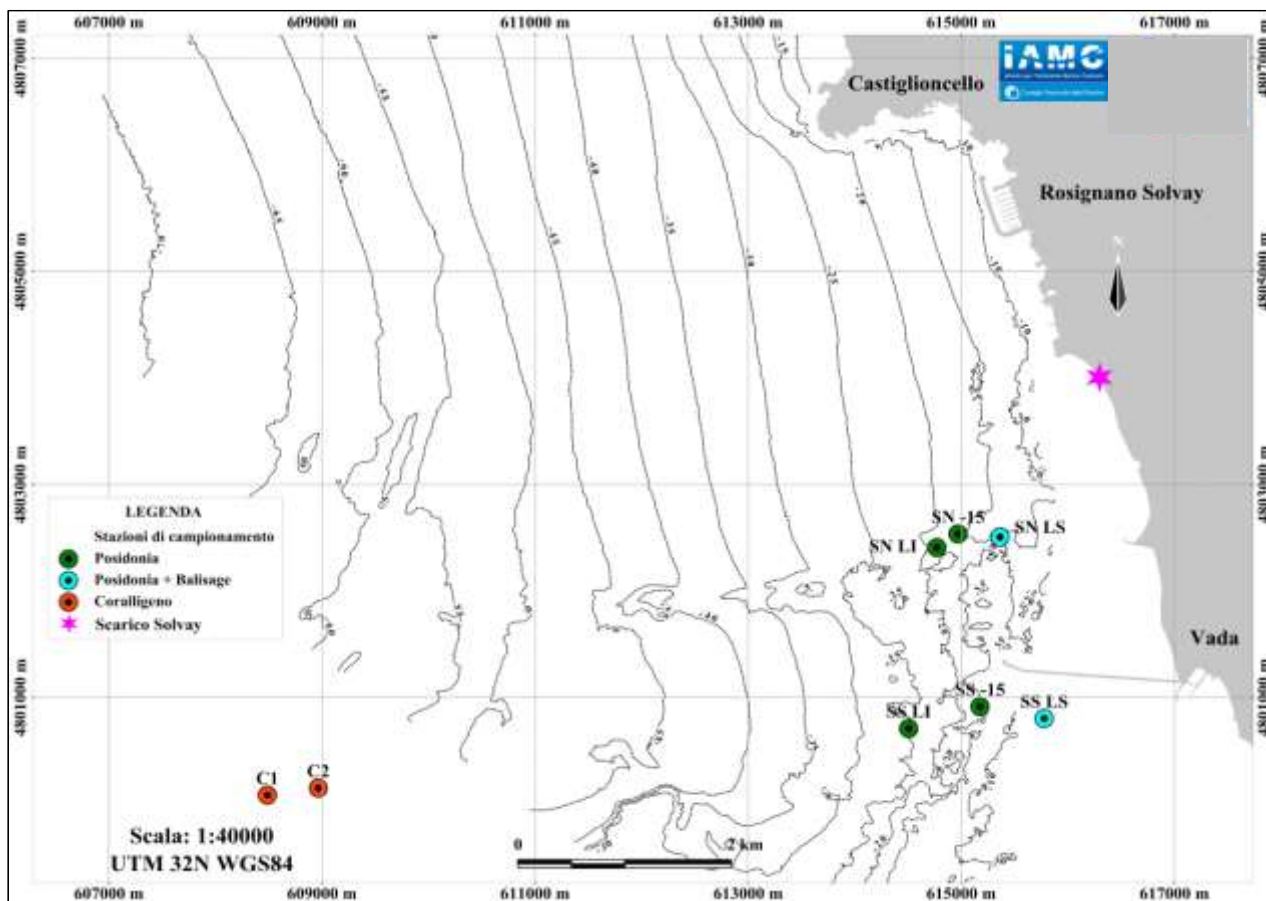


Figura 8.1: Dettaglio delle stazioni di campionamento per lo studio dei popolamenti del coralligeno

Le due stazioni di rilievo (C-1 e C-2) sono state ubicate lungo una cigliata situata a nord delle Secche di Vada, a circa 1 km l'una dall'altra (Tab. 8.1).

Tabella 8.1: Ubicazione stazioni di rilievo su Coralligeno

ROSIGNANO SOLVAY					
STAZIONI DI CAMPIONAMENTO					
Staz. N.	Data	Prof.	Lat. N	Long. E	Osservazioni morfologiche
C-1	18/10/16	30	43°20.747	10°20.312	Coralligeno in parete
C-2	18/10/16	32	43°20.731	10°21.129	Coralligeno in parete

Una volta ancorati si svolgeva un breve briefing a bordo per la definizione della successive attività. Si procedeva quindi all'immersione con ARA di n. 2 operatori biologi, coadiuvati da un assistente istruttore subacqueo del diving center.

Arrivati sul fondo ci si spostava sulla parete da esaminare e si procedeva al rilevamento subacqueo dei popolamenti del Coralligeno, utilizzando un frame metallico rettangolare di dimensioni 50x37,5 cm.

Il rilevamento consisteva in una serie di foto, 20 per ogni sito, corrispondente a circa 3.7 m<sup>2</sup> (Piazzi et al., 2015), scattate random sulla parete in esame. Si annotavano le profondità di rilevamento, l'esposizione, e le principali caratteristiche del fondale.

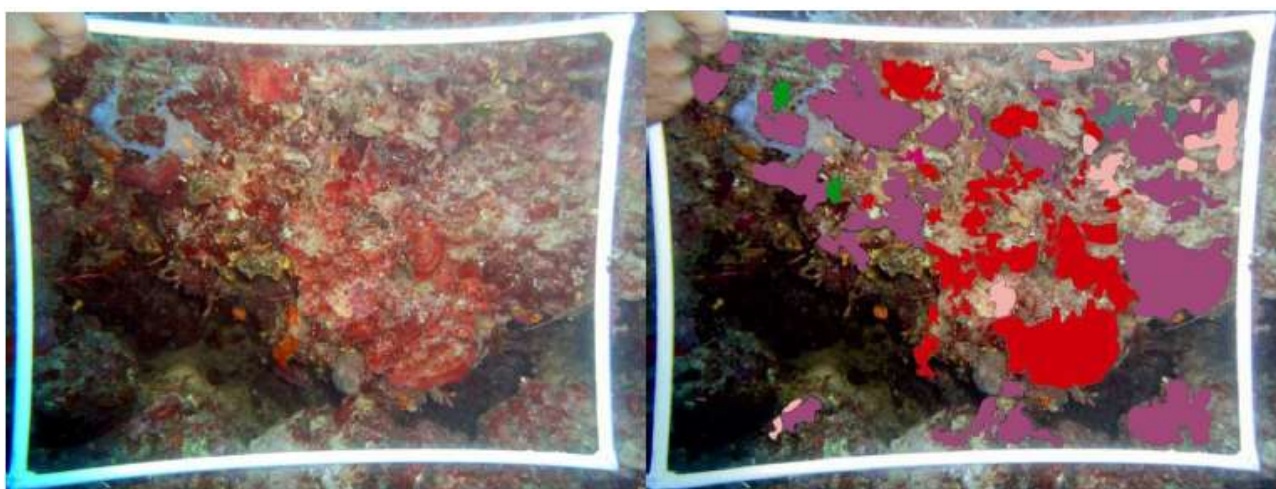
Contestualmente alle operazioni di rilievo veniva anche realizzato un filmato subacqueo.

## 8.2. Analisi coralligeno

Il rilevamento sull'habitat coralligeno è teso al calcolo dell'indice ESCA, così come descritto in Cecchi et al. (2014), che ora si applica esclusivamente al popolamento vegetale, e che risponde più puntualmente alle perturbazioni ambientali rispetto alle condizioni di riferimento.

Per condizioni di riferimento nel Mediterraneo si assumono, per convenzione e dopo un complesso lavoro di intercalibrazione condotto da un pool di ricercatori internazionali, quelle presenti nei fondali coralligeni dell'isola di Montecristo (Arcipelago Toscano) (GIG, 2013). Tali valori

Le fotografie rilevate in campo sono state sottoposte ad elaborazione tramite un apposito software (PHOTOQUAD), in grado di riconoscere le varie tonalità di colore delle foto a cui si assegna la corrispondente specie o gruppo di taxa (Fig. 8.2).



**Figura 8.2: Esempio di foto scattata sul coralligeno con un frame di 50x37.5 cm e successiva elaborazione delle immagini**

Il software, dopo un'opportuna calibrazione preliminare, permette di disegnare le aree coperte dalle varie specie presenti ed interessate dall'indice ESCA, ed è in grado di calcolare la copertura di ogni singolo raggruppamento riconosciuto, effettuando anche la % di copertura di ogni raggruppamento rilevato in ogni immagine e calcolandone quindi la media per ogni sito.

Infine, i dati venivano inseriti in un software di elaborazione statistica (PRIMER 7), che calcola le metriche necessarie al calcolo dell'ESCA.

Le metriche che entrano in gioco nel calcolo dell'indice ESCA sono le seguenti:

- SL (*Sensitivity Level*) presenza/assenza ed abbondanza di taxa/gruppi sensibili rilevati nel campione;
- $\alpha$ -diversità, intesa come numero di specie e/o raggruppamenti rilevati nel campione, o Ricchezza specifica (S);
- $\beta$ -diversità, intesa come dispersione a livello dei centroidi, che rappresenta l'eterogeneità dell'assemblaggio rilevato.

I valori SL dei principali taxa/gruppi riconosciuti all'interno del campione fotografico sono stati calcolati in relazione alla loro abbondanza. Ogni taxa/gruppo è riportato nella tabella con la gamma di variazione del ricoprimento percentuale, osservato in una specifica condizione ambientale e con il corrispondente valore del livello di sensibilità (Tab. 8.2).

Lo stesso gruppo è elencato più volte dall'alto verso il basso secondo un gradiente crescente di perturbazione da zone incontaminate a zone fortemente impattate da uno stress antropico (Cecchi et al., 2014).

Tabella 8.2: Valori di ricoprimento % e di SL per i taxa e raggruppamenti algali

Taxa	Ricoprimento medio percentuale	SL
<i>Halimeda tuna</i>	>5	6
<i>Halimeda tuna</i>	2.5–5	5
Flattened Rhodophyta with cortication	>0.1	5
Erect corticated terete algae	>1	5
<i>Halimeda tuna</i>	1–2.5	4
Flattened Rhodophyta with cortication	0.05–0.1	4
Erect corticated terete algae	0.5–1	4
<i>Palmophyllum crassum</i>	>0.2	4
<i>Halimeda tuna</i>	0.1–1	3
Flattened Rhodophyta with cortication	0.02–0.05	3
Erect corticated terete algae	0.1–0.5	3
<i>Palmophyllum crassum</i>	0.1–0.2	3
<i>Zanardinia typus</i>	>1	3
<i>Halimeda tuna</i>	0.01–0.1	2
Flattened Rhodophyta with cortication	0.01–0.02	2
Erect corticated terete algae	0.05–0.1	2
<i>Palmophyllum crassum</i>	0.05–0.1	2
<i>Flabellia petiolata</i>	>10	2
<i>Zanardinia typus</i>	0.05–1	2
<i>Peyssonnelia</i> spp.	>10	2
<i>Halimeda tuna</i>	0–0.01	1
Flattened Rhodophyta with cortication	0–0.01	1
Erect corticated terete algae	0–0.05	1
<i>Palmophyllum crassum</i>	0–0.05	1
<i>Flabellia petiolata</i>	0–10	1
<i>Zanardinia typus</i>	0–0.05	1
<i>Peyssonnelia</i> spp.	0–10	1
Encrusting Corallinales	>0	1
Algal turf (Filamentous uniseriate or pluriseriate algae)	10–20	–1
Introduced species ( <i>Caulerpa racemosa</i> )	0.01–0.05	–1
<i>Pseudochlorodesmis furcellata</i>	0.1–0.5	–1
Algal turf (Filamentous uniseriate or pluriseriate algae)	20–40	–2
Introduced species ( <i>Caulerpa racemosa</i> )	0.05–0.2	–2
<i>Pseudochlorodesmis furcellata</i>	0.5–1	–2
Algal turf (Filamentous uniseriate or pluriseriate algae)	40–60	–3
Introduced species ( <i>Caulerpa racemosa</i> )	>0.2	–3
<i>Pseudochlorodesmis furcellata</i>	>1	–3
Algal turf (Filamentous uniseriate or pluriseriate algae)	>60	–4

In accordo con la Water Framework Directive, lo Stato Ecologico di un ambiente coralligeno è definito con un valore EQR (Ecological Quality Ratio), ottenuto dal rapporto tra i valori EQV calcolati per i siti studiati e i valori di EQV ottenuti nelle condizioni di riferimento (Isola di Montecristo) (ARPAT, 2014):

$$\text{EQR-SL} = (\text{EQV-SL}) / (\text{EQV-SL RC})$$

$$\text{EQR-}\alpha = (\text{EQV-}\alpha) / (\text{EQV-}\alpha \text{ RC})$$

$$\text{EQR-}\beta = (\text{EQV-}\beta) / (\text{EQV-}\beta \text{ RC})$$

dove:

EQV-SL RC = 21

EQV- $\alpha$  RC = 4,1

EQV- $\beta$  RC = 53,32

Il calcolo dell'EQR ESCA prende in considerazione, la media della somma dei valori delle 3 metriche di riferimento (EQR):

$(\text{EQR-SL} + \text{EQR-}\alpha + \text{EQR-}\beta) / 3$

Il valore risultante di EQR varia tra 0 e 1 e sono state stabilite, in base al valore ottenuto, cinque classi di stato ecologico (Tab. 8.3):

**Tabella 8.3: Valori di riferimento per il Coralligeno: indice ESCA**

<b>EQR</b>	<b>Giudizio</b>
<b>1.0-0,81</b>	<b>Elevato</b>
<b>0,8-0,66</b>	<b>Buono</b>
<b>0,65-0,51</b>	<b>Sufficiente</b>
<b>0,50-0,36</b>	<b>Cattivo</b>
<b>0,35-0</b>	<b>Scarso</b>

L'indice ESCA è stato calcolato per ognuna delle due aree indagate.

Al momento attuale non sono ancora disponibili i nuovi valori di riferimento (RC) dal lavoro di intercalibrazione che viene aggiornato annualmente, per cui in questo lavoro si utilizzano i taxa, i raggruppamenti e i corrispondenti valori di SL, riportati nella Tab. 8.2 (Cecchi et al., 2014), e i valori di riferimento RC per l'isola di Montecristo, riportati in precedenza (ARPAT, 2014) e attualmente in vigore.

### 8.3. Valutazione dello stato ecologico- Indice ESCA

Al termine delle elaborazioni sui dati rivenienti dalle attività condotte in campo sul popolamento del Coralligeno delle Secche di Vada, abbiamo calcolato l'indice ESCA.

L'indice ESCA si basa sul campionamento fotografico di aree standard di coralligeno, e prende in considerazione le specie e i raggruppamenti di taxa algali considerati sensibili alle variazioni ambientali in Cecchi et al. (2014) e a cui sono stati attribuiti valori di sensibilità (SL).

Tale indice, come già riportato nel capitolo delle Metodologie, prende in considerazione 3 diverse metriche (EQV): SL,  $\alpha$ -Diversità,  $\beta$ -Diversità, e le rapporta alle analoghe calcolate in un sito scelto come riferimento (RC), l'Isola di Montecristo.

Come detto in precedenza, i valori dell'indice ESCA riportati nel presente lavoro sono suscettibili di variazioni una volta che saranno resi noti i nuovi valori delle metriche del sito di riferimento, che sono attualmente ancora in fase di elaborazione da parte della ricerca scientifica.

Preliminarmente, dopo aver sottoposto le immagini dei 2 siti (C1 e C2) ad elaborazione tramite un apposito software di interpretazione e calcolo delle immagini (PHOTOQUAD), si è proceduto a calcolare i valori di *Sensitivity Level* dei gruppi di specie e taxa riconosciuti in ogni foto, e a calcolarne la media sia per i due siti che in totale (Tabb. 8.4 e 8.5):

**Tabella 8.4: Calcolo dei valori di SL dei siti indagati**

Specie/Taxa	C1		C2	
	Media copertura %	Valori di Sensitivity Level	Media copertura %	Valori di Sensitivity Level
Algal turf	2,25	1	5,36	1
Encrusting Corallinales	13,18	1	7,97	1
Flabellia petiolata	3,62	1	2,47	1
Flattened Rhodophyta with cortication	6,25	5		
Palmophyllum crassum	2,63	4	1,27	4
Peyssonnelia spp	20,64	2	18,78	2
Pseudochlorodesmis furcellata	0,69	-2	0,76	-2
Zanardinia typus	2,47	3	0,66	2
	<b>EQV SL</b>	<b>15</b>	<b>EQV SL</b>	<b>9</b>

**Tabella 8.5: Calcolo dei valori di SL totale**

<b>Specie/Taxa</b>	<b>Media copertura %</b>	<b>Valori di Sensitivity Level</b>
Algal turf	4,08	1
Encrusting Corallinales	10,57	1
Flabellia petiolata	2,94	1
Flattened Rhodophyta with cortication	6,25	5
Palmophyllum crassum	1,88	4
Peyssonnelia spp	19,71	2
Pseudochlorodesmis furcellata	0,70	-2
Zanardinia typus	1,44	3
	<b>EQV SL</b>	<b>15</b>

Quindi i dati sono stati inseriti in un software di elaborazione statistica (PRIMER), che ha calcolato gli altri due EQV previsti nell'indice ESCA,  $\alpha$ -Diversità e  $\beta$ -Diversità (Tab. 8.6).

**Tabella 8.6: Calcolo dei valori di  $\alpha$ -Diversità e  $\beta$ -Diversità totale ei due siti indagati e Totale**

	<b>Sito C1</b>	<b>Sito C2</b>	<b>Totale</b>
<b>EQV <math>\alpha</math></b>	4,36 $\pm$ 0,92	4,82 $\pm$ 0,98	4,59 $\pm$ 0,96
<b>EQV <math>\beta</math></b>	20,45 $\pm$ 2,84	21,7 $\pm$ 2,92	21,11 $\pm$ 2,88

Nelle seguenti Tabb. 8.7-8.9 si riportano i valori dei tre EQV, per ogni sito e totale, e l'EQR risultante che rappresenta l'indice ESCA. Sono riportati inoltre i valori di riferimento dell'EQR che compongono i gradi di giudizio di Qualità ambientale del Coralligeno.

**Tabella 8.7: Calcolo dei valori di EQR ESCA per il sito C1**

<b>Sito C1</b>	<b>Secche di Vada</b>		<b>Isola di Montecristo (RC)</b>		<b>EQR calcolato</b>		<b>Giudizio</b>
Sensitivity level	EQV SL	15	EQV SL_RC	21	EQV SL	0,71	
Diversity	EQV $\alpha$	4,36	EQV $\alpha$ RC	4,1	EQV $\alpha$	1,06	
Heterogeneity	EQV $\beta$	20,45	EQV $\beta$ RC	53,32	EQV $\beta$	0,38	
					<b>EQR</b>	<b>0,72</b>	<b>Buono</b>

**Tabella 8.8: Calcolo dei valori di EQR ESCA per il sito C2**

<b>Sito C2</b>	<b>Secche di Vada</b>		<b>Isola di Montecristo (RC)</b>		<b>EQR calcolato</b>		<b>Giudizio</b>
Sensitivity level	EQV SL	9	EQV SL_RC	21	EQV SL	0,43	
Diversity	EQV $\alpha$	4,82	EQV $\alpha$ RC	4,1	EQV $\alpha$	1,18	
Heterogeneity	EQV $\beta$	21,76	EQV $\beta$ RC	53,32	EQV $\beta$	0,41	
					<b>EQR</b>	<b>0,67</b>	<b>Buono</b>

**Tabella 8.9: Calcolo dei valori di EQR ESCA totale**

<b>Totale</b>	<b>Secche di Vada</b>		<b>Isola di Montecristo (RC)</b>		<b>EQR calcolato</b>		<b>Giudizio</b>
Sensitivity level	EQV SL	15	EQV SL_RC	21	EQV SL	0,71	
Diversity	EQV $\alpha$	4,59	EQV $\alpha$ RC	4,1	EQV $\alpha$	1,12	
Heterogeneity	EQV $\beta$	21,11	EQV $\beta$ RC	53,32	EQV $\beta$	0,40	
					<b>EQR</b>	<b>0,74</b>	<b>Buono</b>

I risultati ottenuti restituiscono uno stato ecologico “BUONO” del popolamento coralligeno delle Secche di Vada.

Infine i dati di EQR ESCA calcolati nel presente lavoro sono stati messi a confronto con analoghi studi riportati in letteratura scientifica. Le Secche di Vada sono un sito di riferimento nella rete di monitoraggio di ARPAT Toscana e sono quindi disponibili serie storiche, anche se abbastanza recenti, dell’assemblaggio coralligeno.

In Cecchi & Piazzini (2010) il valore di ESCA è EQR = 0,83 (Stato ecologico – Buono).

In Cecchi et al. (2014) i valori di ESCA rilevati nel triennio 2008-2010 sono EQR = 0,62 (2008 – Stato ecologico Sufficiente), EQR = 0,71 (2009 – Stato ecologico Buono) (Tab. 8.10) e EQR = 0,73 (2010 – Stato ecologico Buono).

**Tabella 8.10: Indice ESCA per le Secche di Vada (CECCHI et al, 2014)**

Year	Sites	$EQR_{SL}$	$EQR_{\alpha}$	$EQR_{\beta}$	EQR	Ecological Status
2008	Meloria Shoals	0.55	0.70	0.79	0.68	good
2009	Meloria Shoals	0.49	0.73	0.76	0.66	good
2010	Meloria Shoals	0.44	0.97	0.60	0.67	good
2008	Vada Shoals	0.38	0.86	0.63	0.62	moderate
2009	Vada Shoals	0.44	0.76	0.94	0.71	good
2010	Vada Shoals	0.33	0.89	0.98	0.73	good
2008	Livorno	0.11	0.71	0.25	0.36	poor
2009	Livorno	0.33	0.67	0.64	0.55	moderate
2010	Livorno	0.22	0.64	0.97	0.61	moderate
2008	Monte Argentario	0.27	0.63	0.55	0.48	moderate
2009	Monte Argentario	0.33	0.61	0.98	0.67	good
2010	Monte Argentario	0.71	0.68	0.97	0.79	good

In ARPAT (2014), riferito ad un rilievo del 2010, si riporta per le Secche di Vada, un valore di EQR = 0.67 (Stato ecologico Buono), mentre Piazzì et al. (2015) riportano per la stessa area un valore di EQR = 0.65 (Stato ecologico Sufficiente), e più recentemente valore di 0.73 (Stato ecologico Buono, Piazzì et al. 2016).

Dal confronto fra i valori dell'indice ESCA calcolati nel presente studio con quelli calcolati in precedenza per la stessa area, si assiste ad una sostanziale coincidenza e stabilità dell'EQR.

Questo valore, però, come riportato nelle metodologie, è soggetto ad una possibile correzione in funzione delle nuove metriche del sito di riferimento di Montecristo (RC), attualmente in fase di implementazione.

## 9. STUDIO DELLA RETE TROFICA

### 9.1. Attività di campionamento

#### 9.1.1. *Campionamento per l'analisi del contenuto di metalli pesanti in pesci, crostacei, echinodermi, gasteropodi e cefalopodi*

Sono state effettuate due campagne (Dicembre 2015 e Ottobre 2016) nell'area compresa tra Vada e Rosignano Solvay, per il prelievo di organismi invertebrati e vertebrati marini finalizzati allo studio delle reti trofiche e al bioaccumulo dei metalli pesanti all'interno dei loro tessuti. In particolare, il campionamento delle specie commerciali di pesci, crostacei e molluschi, è stato effettuato con l'ausilio di attrezzi da pesca da posta (tramagli e nasse), mentre il prelievo degli altri organismi invertebrati è stato effettuato manualmente in immersione ARA.

Inoltre, in Febbraio 2017, è stato effettuato un ulteriore campionamento di alcune specie ittiche con lo scopo di evidenziare un eventuale pattern di distribuzione di metalli attraverso la rete trofica naturale, in un'area più vasta. A tal fine, sono stati prelevati esemplari di triglia (*Mullus barbatus*), scorfano (*Scorpaena porcus*), cicala (*Squilla mantis*) e polpo (*Octopus vulgaris*) dallo sbarcato commerciale, includendo oltre la zona di Vada-Rosignano altre tre marinerie che operano in aree di pesca della Toscana (Follonica-Castiglion della Pescaia, Livorno e Marina di Carrara -Lerici).

In Tabella 9.1 sono riportati il numero di esemplari e la lunghezza media (LT, cm) o il peso medio (PT, g) degli organismi campionati, e le relative concentrazioni medie di metalli rinvenute nei tessuti degli organismi campionati.

### 9.2. Analisi della concentrazione di As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn nei tessuti

#### 9.2.1. *Determinazione analitica del mercurio*

L'analisi dei campioni biologici è avvenuta mediante lo spettrofotometro DMA-80 (Direct-Mercury- Analyzer Tricell) seguendo la procedura EPA 7473. Circa 0.1 gr di campione umido è stato pesato, direttamente sulle navicelle in nickel, con una bilancia analitica a quattro cifre decimali ed introdotto nella fornace del DMA-80 dove è stato prima asciugato e poi decomposto

termicamente in corrente d'ossigeno. Al fine di prevenire la contaminazione da Hg, tutti gli strumenti impiegati sono stati precedentemente lavati con HNO<sub>3</sub> (10%) e sciacquati per tre volte con acqua MilliQ. Un materiale certificato (TORT-2; valore certificato di THg = 0.27±0.06 µg g<sup>-1</sup>) è stato analizzato al fine di testare l'accuratezza analitica (stimata essere ~1%) e la precisione (~ 2% dev. st., n = 5).

### 9.2.2. Determinazione analitiche altri metalli

La determinazione delle concentrazioni dei metalli è stata effettuata utilizzando uno spettrometro ad emissione atomica ed in spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-AES, iCAP6000 Thermo; ICP-MS, iCAP-Q), previa mineralizzazione dei campioni con attacco acido in forno a microonde (Discover CEM). Per la preparazione del campione un' aliquota di circa 2 g di campione umido è stata posta nei *vessels*, a cui sono stati aggiunti 10 cc di HNO<sub>3</sub>. I campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di riscaldamento graduale con una fase finale di mantenimento della temperatura T=190±5 °C per un tempo di 30±5 min. Le analisi quantitative sono state condotte utilizzando una curva di calibrazione esterna costruita interpolando le letture di un bianco e di 4-8 standard a concentrazione nota ottenuti per diluizione da soluzioni a concentrazione certificata. I parametri operativi dello strumento sono stati scelti in modo da ottenere il massimo rapporto segnale/rumore e le lunghezze d'onda e le masse lette per ciascun elemento sono state selezionate sulla base della loro intensità e dell'incidenza delle interferenze. Tutte le procedure di preparazione ed analisi dei campioni sono state effettuate utilizzando cappe chimiche, materiale plastico preventivamente pulito, reagenti con alto grado di purezza (*ultragate for trace elements analysis*), in modo da limitare al massimo il rischio di contaminazione del campione. La precisione analitica, calcolata sulla base della deviazione standard associata a tre letture consecutive eseguite per ciascun campione (RSD%; n=3) è in media migliore del 6%. L'accuratezza della procedura di preparazione e della metodica analitica è stata definita utilizzando uno standard di riferimento internazionale (*Reference Standard Material*, RSM), TORT-2. Il suo valore, calcolato come differenza % tra il valore trovato e quello certificato, varia tra 0.5-10%.

## 9.3. Risultati rete trofica

In tabella 9.1 sono riportati i risultati analitici relativi ai tenori di Hg e degli altri metalli (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) misurati nella polpa e nel muscolo di organismi campionati ed i limiti previsti dal *Reg. CE. 1831/2003*, relativi ad alcune delle specie studiate.

Le concentrazioni di mercurio nelle specie analizzate sono comprese tra 0.02 e  $1.52 \pm 0.04$  µg/g, misurati nei tessuti di *S. salpa* e *S. porcus* provenienti rispettivamente dalle aree di Vada-Rosignano e Marina di Carrara-Lerici. Concentrazioni superiori ai limiti previsti dal *Regolamento (CE) n. 1881/2006*, sono stati misurate nei campioni di *S. porcus* di Vada-Rosignano ( $Hg=0.52 \pm 0.02$  µg/g) e di Marina di Carrara-Lerici ( $Hg=1.52 \pm 0.04$  µg/g), in *D. sargus*. ( $Hg=0.59 \pm 0.08$  µg/g) prelevato a Vada-Rosignano e in *T. marmorata* prelevata nella stessa area ( $Hg=0.82$  µg/g).

I valori medi per gli esemplari di *M. barbatus* provenienti da Vada-Rosignano e di *S. porcus* provenienti dall'area di Follonica-Castiglion della Pescaia sono risultati inferiori ai limiti previsti dal Reg. CE. 1881/2006, sebbene in qualche esemplare siano stati registrati valori di Hg superiori ai tenori ammessi per queste specie ittiche.”

Relativamente agli altri metalli analizzati, si è registrato un superamento del limite imposto dal *Regolamento (CE) n. 1881/2006* per le concentrazioni di Cd misurate nelle specie *S. salpa* campionata a Vada-Rosignano ( $Cd=0.06$  µg/g) e per alcuni esemplari di *M. barbatus* provenienti dalla stessa area e di *S. mantis* provenienti dall'area di Marina di Carrara-Lerici, anche se i valori medi riportati sono risultati inferiori ai limiti di legge (Tab. 9.1.).

Le concentrazioni di mercurio misurate nel piccolo granchio della specie *P. marmoratus* non sono state confrontate con i limiti previsti dalla normativa poichè questi ultimi si riferiscono esclusivamente al contenuti di metalli presenti nelle “carni bianche” dei crostacei mentre negli esemplari da noi campionati non è stato impossibile suddividere le “carni bianche” da quelle “scure” a causa delle ridotte dimensioni della specie.

I dati riguardanti il tenore di mercurio nei tessuti delle specie ittiche, se confrontati da un analogo studio effettuato dalla società ENVIRON (2011) (Fig. 9.1.), non presentano sostanziali differenze per le specie comparabili. Fanno eccezione lo scorfno (*S. porcus*), che risulta con valori più elevati in questo studio, e l'orata (*S. aurata*) che presenta trend opposto. Va comunque evidenziato che la taglia ed il numero degli esemplari analizzati può aver influenzato sensibilmente il confronto eseguito.

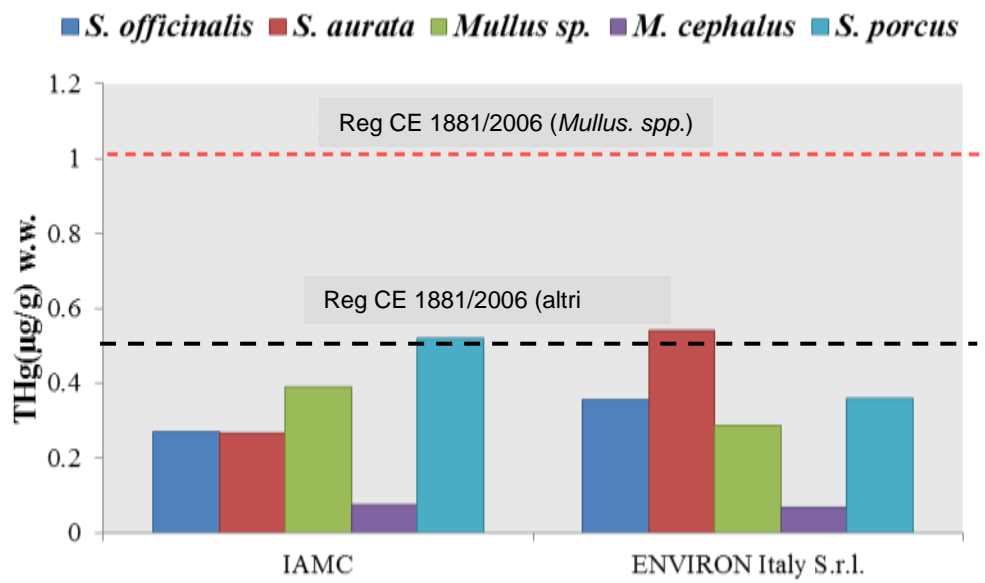


Figura 9.1: Confronti tra i tenori di mercurio misurati in questo studio (IAMC-CNR) e quelli riportati da ENVIRON (2011)

**Tabella 9.1: Concentrazioni medie dei metalli pesanti e relativa deviazione standard ( $\pm$  d.s.) misurate nella polpa e nel muscolo campionati. In rosso sono evidenziati i valori eccedenti i limiti riportati dalla normativa vigente. (\*): l'asterisco rosso indica che almeno uno degli esemplari analizzati ha superato il limite indicato dal Reg. CE 1881/2006.; dl= limiti di detezione del Pb pari a 0.004; n.p.= confronto non possibile; n.l. =specie non elencata nel Reg. CE 1881/2006**

Gruppo	Campione				Hg ( $\mu\text{g/g}$ )		As ( $\mu\text{g/g}$ )	Cd ( $\mu\text{g/g}$ )		Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	
	Specie	località	N°	LT, cm/PT, gr $\pm$ d.s.	Misurato	Reg. CE 1881/2006	Misurato	Misurato	Reg. CE 1881/2006	Misurato	Misurato	Misurato	Misurato	Misurato	Reg. CE 1881/2006
Pesci	<i>Diplodus sargus</i>	Vada-Rosignano	5	25,5 $\pm$ 1.7	0.59 $\pm$ 0.08	0.50	1.71 $\pm$ 0.79	<dl	0.05	0.85 $\pm$ 0.57	0.63 $\pm$ 0.31	0.50 $\pm$ 0.30	3.21 $\pm$ 0.42	0.04 $\pm$ 0.03	0.30
	<i>Mugil cephalus</i>	Vada-Rosignano	5	24.3 $\pm$ 1.2	0.08 $\pm$ 0.02		0.42 $\pm$ 0.03	<dl		0.35 $\pm$ 0.01	0.39 $\pm$ 0.01	0.26 $\pm$ 0.02	3.10 $\pm$ 0.24	0.03 $\pm$ 0.01	
	<i>Sparus aurata</i>	Vada-Rosignano	1	25.00	0.27		7.05	0.09		0.09	0.22	<dl	6.29	0.006	
	<i>Sarpa salpa</i>	Vada-Rosignano	1	20.5	0.02		0.56	0.06		0.15	0.31	0.01	5.33	0.01	
	<i>Mullus barbatus</i>	Vada-Rosignano	22	13.0 $\pm$ 3.1	0.39 $\pm$ 0.32 *	1.0	28.69 $\pm$ 10.55	0.01 $\pm$ 0.02 *		0.17 $\pm$ 0.12	0.29 $\pm$ 0.10	0.15 $\pm$ 0.10	3.69 $\pm$ 0.58	0.02 $\pm$ 0.02	
	<i>Mullus barbatus</i>	Follonica-Castiglion della Pescaia	10	13.1 $\pm$ 1.3	0.23 $\pm$ 0.13		17.28 $\pm$ 5.09	0.001 $\pm$ 0.001		0.14 $\pm$ 0.11	0.29 $\pm$ 0.09	0.06 $\pm$ 0.02	4.31 $\pm$ 1.17	0.01 $\pm$ 0.00	
	<i>Mullus barbatus.</i>	Livorno	10	13.5 $\pm$ 3.4	0.04 $\pm$ 0.01		10.46 $\pm$ 2.22	<dl		0.10 $\pm$ 0.04	0.23 $\pm$ 0.04	0.09 $\pm$ 0.04	4.79 $\pm$ 1.46	0.02 $\pm$ 0.03	
	<i>Mullus barbatus</i>	Marina di Carrara-Lerici	10	12.9 $\pm$ 0.9	0.06 $\pm$ 0.04		14.99 $\pm$ 4.45	0.002 $\pm$ 0.001		0.19 $\pm$ 0.04	0.56 $\pm$ 0.21	0.07 $\pm$ 0.01	5.34 $\pm$ 1.81	0.011 $\pm$ 0.009	
	<i>Scorphaena porcus</i>	Vada-Rosignano	14	11.9 $\pm$ 12.3	0.52 $\pm$ 0.2	0.50	4.31 $\pm$ 3.15	0.002 $\pm$ 0.002		0.30 $\pm$ 0.21	0.27 $\pm$ 0.19	0.15 $\pm$ 0.17	4.37 $\pm$ 0.89	0.02 $\pm$ 0.01	
	<i>Scorphaena porcus</i>	Follonica-Castiglion della Pescaia	8	15.1 $\pm$ 1.9	0.37 $\pm$ 0.13 *		12.24 $\pm$ 3.73	0.002 $\pm$ 0.001		0.07 $\pm$ 0.04	0.17 $\pm$ 0.03	0.03 $\pm$ 0.01	3.98 $\pm$ 0.82	0.03 $\pm$ 0.03	
	<i>Scorphaena porcus</i>	Livorno	6	12.8 $\pm$ 2.3	0.22 $\pm$ 0.15		6.17 $\pm$ 0.68	<dl		0.31 $\pm$ 0.18	0.25 $\pm$ 0.09	0.21 $\pm$ 0.24	4.12 $\pm$ 1.05	0.01 $\pm$ 0.00	
	<i>Scorphaena porcus</i>	Marina di Carrara-Lerici	4	22.5 $\pm$ 1.0	1.52 $\pm$ 0.04		4.93 $\pm$ 1.00	0.002 $\pm$ 0.002		0.36 $\pm$ 0.26	0.17 $\pm$ 0.03	0.09 $\pm$ 0.04	5.03 $\pm$ 0.27	<dl	
	<i>Torpedo Marmorata</i>	Vada-Rosignano	1	37.0	0.82		33.2	<dl		0.56	0.64	0.24	4.97	<dl	

Crostacei	<i>Squilla mantis</i>	Vada-Rosignano	21	13.8±1.7	0.14±0.13	0.50	24.21±7.09	0.26±0.09	0.50	0.05±0.05	12.68±2.99	0.20±0.09	17.78±1.65	0.03±0.03	0.50
	<i>Squilla mantis</i>	Follonica-Castiglion della Pescaia	10	13.7±1.3	0.33±0.10		24.73±8.02	0.24±0.06		0.20±0.10	13.48±5.57	0.19±0.05	18.24±4.24	0.01±0.00	
	<i>Squilla mantis</i>	Livorno	10	13.3±1.8	0.03±0.01		19.13±4.07	0.21±0.03		0.05±0.02	12.14±5.53	0.21±0.12	20.96±2.06	0.03±0.01	
	<i>Squilla mantis</i>	Marina di Carrara-Lerici		13.8±1.8	0.14±0.08		35.80±14.09	0.35±0.14 *		0.34±0.12	20.06±9.50	0.30±0.12	23.93±3.45	0.02±0.02	
	<i>Pachygrapsus marmoratus</i>	Vada-Rosignano	13	1.6 ± 0.4	0.4±0.02	n.p	9.51±5.40	0.06±0.02	n.p	5.40±5.95	43.65±7.59	6.63±7.45	58.49±52.43	3.56±2.81	n.p.
Echinodermi	<i>Paracentrotus lividus</i>	Vada-Rosignano	50	5.1±0.4	0.04±0.01	n.e.	3.74±1.21	0.17±0.11	n.e.	1.53±0.57	1.58±0.39	0.74±0.39	20.42±7.97	0.85±0.81	n.e.
	<i>Holoturia tubulosa</i>	Vada-Rosignano	16	15.9±4.4	0.04±0.04		2.84±0.74	0.01±0.00		0.33±0.06	1.07±0.26	0.70±0.52	2.30±0.39	0.52±0.32	
Molluschi Cefalopodi	<i>Octopus vulgaris</i>	Vada-Rosignano	14	805±270.2	0.12±0.06	0.50	35.31±17.58	0.02±0.05	1.0	0.20±0.26	7.03±7.72	0.16±0.11	15.17±2.22	0.08±0.10	1.0
	<i>Octopus. vulgaris</i>	Follonica-Castiglion della Pescaia	6	1300.0±547.7	0.06±0.02		50.36±16.93	0.01±0.00		0.60±1.33	1.98±0.57	0.05±0.02	14.13±1.99	0.13±0.06	
	<i>Octopus. vulgaris</i>	Livorno	8	322.5±165.8	0.03±0.00		15.98±3.02	0.003±0.001		0.18±0.26	4.13±1.82	0.09±0.06	17.02±3.45	0.04±0.03	
	<i>Octopus. vulgaris</i>	Marina di Carrara-Lerici		450±44.7	0.05±0.01		23.77±4.17	0.003±0.002		0.07±0.02	4.55±1.52	0.07±0.03	12.76±1.29	0.06±0.05	
	<i>Sepia officinalis</i>	Vada-Rosignano	1	48	0.27		40.9			0.25	1.76	0.08	14.9	0.28	
Molluschi Gasteropodi	<i>Hexaplex trunculus</i> (piede)	Vada-Rosignano	32	4.7±0.5	0.13±0.05	n.e.	67.96±19.25	0.19±0.14	n.e.	0.83±0.66	19.87±9.46	0.40±0.17	25.30±7.92	0.53±0.36	n.e.
	<i>Hexaplex trunculus</i> (parti molli)	Vada-Rosignano	32	4.7±0.5	0.89±1.21		87.89±65.50	3.43±1.73		3.57±2.88	68.34±21.59	1.06±0.62	196.99±62.11	0.95±0.74	

## 9.4. Analisi dei metalli pesanti su *Posidonia oceanica*

Rizomi e foglie ottenuti da 7-8 fasci prelevati in ciascuna delle due praterie indagate, sono stati raggruppati per anno lepidocronologico, e successivamente analizzati.

L'analisi dei rizomi della prateria ha permesso una retrodatazione che parte dall'anno precedente al campionamento (2015) e arriva fino al 1998 per SS-15 e fino al 1989 per SN-15.

Laddove presenti, gli epifiti delle foglie ed i sedimenti presenti tra i rizomi sono stati accuratamente rimossi dalla parti da analizzare (foglie, scaglie, rizomi) tramite una barretta di vetro per evitare contaminazione da metalli.

Per quanto concerne il contenuto di metalli presente in *Posidonia oceanica*, sia nel comparto fogliare che in quello radicale non si evidenziano differenze significative tra le concentrazioni misurate nelle praterie ubicate sia a sud (SS) che a nord (SN) del pontile Solvada (si veda Capitolo 6) ad eccezione del Cromo che è risultato 4 volte più basso nelle foglie della prateria situata a Sud del pontile (Tab. 9.6).

Le analisi condotte sui rizomi delle praterie, hanno mostrato che le concentrazioni dei metalli nei rizomi più vecchi risultava più elevato rispetto ai rizomi più recenti (datati a partire dal 2003); in particolare le concentrazioni di As, Cu e Zn accumulate nei rizomi più vecchi registravano un incremento pari o superiore all'80%, Hg, Cd e Ni variavano tra il 30 e il 50%, mentre variazioni più piccole sono risultate nelle concentrazioni di Cr (+12%) e Pb (+5%; Tab. 9.6).

**Tabella 9.6: Concentrazioni del Hg e degli altri metalli pesanti misurati nelle praterie di *Posidonia oceanica* ubicate a Sud (SS-15) e a Nord (Sn-15) del pontile**

<i>Sito</i>	<i>Anno</i>	<i>Hg</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
SS 15 * <i>foglie</i>	2016	0.02	1.7	0.6	0.5	4.3	8.9	0.5	21.7
SN 15 * <i>foglie</i>		0.06	2.0	0.7	2.2	4.6	10.4	0.7	30.5
SS 15 ** <i>rizomi</i>	2015	0.03	1.6	0.1	5.5	2.6	4.2	0.6	7.1
SN 15 ** <i>rizomi</i>		0.08	1.9	0.3	4.2	3.1	3.4	0.8	5.7
SS 15 ** <i>rizomi</i>	2013	0.02	1.5	0.1	3.3	3.2	5.0	0.8	7.7
SN 15 ** <i>rizomi</i>		0.06	2.6	0.3	3.6	2.9	6.0	0.8	8.3
SS 15 ** <i>rizomi</i>	2011	0.04	2.4	0.1	5.4	7.1	8.6	0.8	9.9
SN 15 ** <i>rizomi</i>		0.06	2.1	0.2	5.2	3.6	8.1	0.7	9.1
SS 15 ** <i>rizomi</i>	2008	0.04	2.0	0.4	4.2	3.4	4.4	0.9	7.5
SN 15 ** <i>rizomi</i>		0.07	2.4	0.3	5.3	3.7	6.8	0.7	8.6
SS 15 ** <i>rizomi</i>	2003	0.07	-	-	-	-	-	-	-
SN 15 ** <i>rizomi</i>		0.07	-	-	-	-	-	-	-
SN 15 ** <i>rizomi</i>	1998	0.08	17.1	0.4	5.2	17.6	11.1	0.8	38.7

Le concentrazioni dei metalli determinate nei tessuti della pianta sono paragonabili ad altri siti non contaminati delle coste italiane e francesi.

L'utilizzo degli anni lepidocronologici ha consentito inoltre di rilevare che scaglie e rizomi esibiscono differenti trend temporali, sebbene complessivamente, per molti dei metalli analizzati, le variazioni interannuali siano modeste.

È comunque da sottolineare che molti metalli determinati nelle foglie risultano omogenei tra i due siti studiati, risultato che potrebbe riflettere una mancanza di variabilità spaziale nell'accumulo degli stessi e che richiede ulteriori indagini per poter capire se l'interpretazione dei meccanismi di accumulo possa dipendere dalla scala adottata.



## 10. ANALISI DEL BIOACCUMULO DI METALLI PESANTI IN ORGANISMI FILTRATORI (MITILI)

### 10.1. Posizionamento dei mitili

Infine, una parte della campagna è stata destinata al prelievo ed alla raccolta di mitili appartenenti alla specie *Mytilus galloprovincialis* da essere utilizzati per il bioaccumulo di metalli pesanti tramite protocolli di “mussel watch” e nella fattispecie per lo studio riguardante il contenuto di Arsenico, Cadmio, Cromo, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame e Zinco. In accordo alle metodiche riportate di seguito, in assenza di popolazioni naturali, è stato possibile utilizzare organismi trapiantati provenienti da un sito di controllo o di allevamento e traslocati per un periodo di almeno 4 settimane nelle aree da monitorare (più un’area di controllo) prive di organismi nativi. A tale scopo quindi 30 kg di mitili (pari a circa 1000-1200 individui) sono stati acquistati presso l’impianto di mitilicoltura “Coop Mitilicoltori Spezzini Srl” situata nel comune di Lerici (SP) e trasportati immediatamente all’interno dei locali della Solvay così da poter essere immediatamente processati. In particolare gli organismi sono stati suddivisi in gruppi da 30 e 60 individui in differenti rete e posizionati in 2 punti di interesse all’interno dell’area investigata (Fig. 10.1).

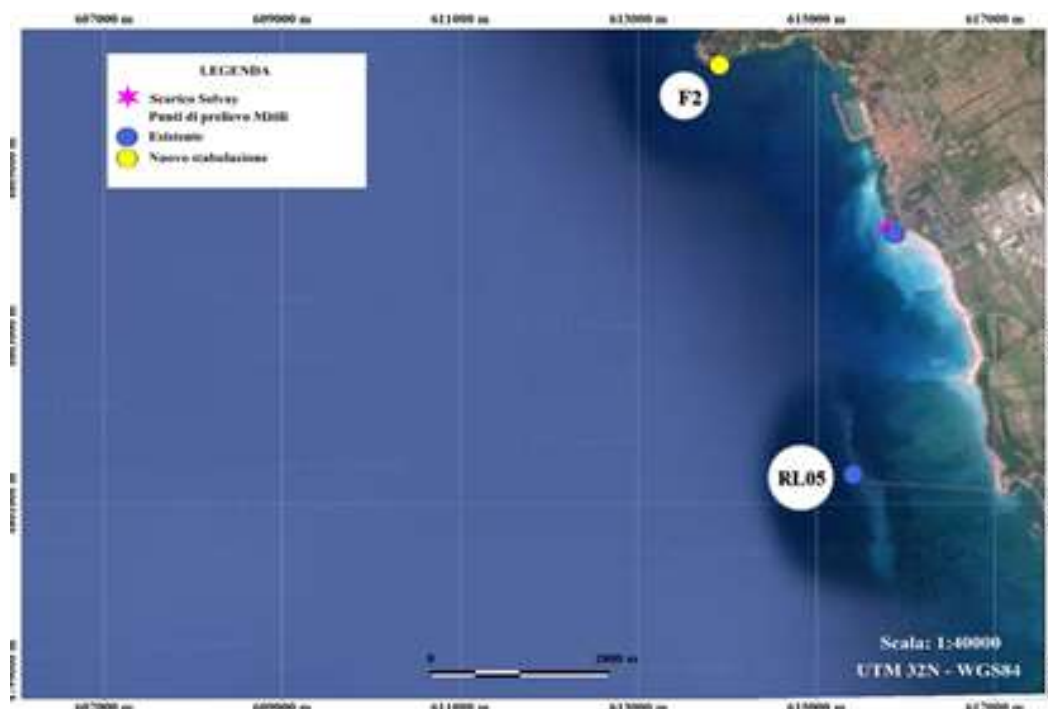


Figura 10.1: Stazioni di posizionamento dei mitili

Un totale di circa 400 individui sono stati posizionati all'interno di ciascun sito, mentre un sotto-campione di 100 individui, prelevato casualmente dalle reste iniziali, è stato accuratamente misurato (lunghezza e spessore medio ( $\pm$  SD) pari rispettivamente a  $5.60 \pm 0.92$  cm e a  $2.01 \pm 0.26$  cm) e conservato a  $-20^{\circ}\text{C}$  fino al momento delle analisi così da discernere l'eventuale presenza di metalli prima dell'inizio di attuazione del protocollo. (i.e. T0, Tab. 10.1).

## 10.2. Analisi della concentrazione di As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn nei tessuti

### 10.2.1. Determinazione analitiche di mercurio

L'analisi dei campioni biologici è avvenuta mezzo mediante lo spettrofotometro DMA-80 (Direct-Mercury- Analyzer Tricell) seguendo la procedura EPA 7473. Circa 0.1 gr di campione umido è stato pesato, direttamente sulle navicelle in nickel, con una bilancia analitica a quattro cifre decimali ed introdotto nella fornace del DMA-80 dove è stato prima asciugato e poi decomposto termicamente in corrente d'ossigeno. Al fine di prevenire la contaminazione da Hg, tutti gli strumenti impiegati sono stati precedentemente lavati con  $\text{HNO}_3$  (10%) e sciacquati per tre volte con acqua MilliQ. Un materiale certificato (TORT-2; valore certificate di  $\text{THg} = 0.27 \pm 0.06 \mu\text{g g}^{-1}$ ) è stato analizzato al fine di testare l'accuratezza analitica (stimata essere  $\sim 1\%$ ) e la precisione ( $\sim 2\%$  dev. st.,  $n = 5$ ).

### 10.2.2. Determinazione analitiche altri metalli

La determinazione delle concentrazioni dei metalli è stata effettuata utilizzando uno spettrometro ad emissione atomica con sorgente al plasma (ICP-AES, iCAP6000 Thermo), previa mineralizzazione dei campione con attacco acido totale in forno a microonde (Discover CEM). Per la preparazione del campione un' aliquota di circa 2 g di campione umido è stata posta nei *vessels*, a cui sono stati aggiunti 10 cc di  $\text{HNO}_3$ . I campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di riscaldamento graduale con una fase finale di mantenimento della temperatura  $T = 190 \pm 5^{\circ}\text{C}$  per un tempo di  $30 \pm 5$  min. Le analisi quantitative in ICP-AES sono state condotte utilizzando una curva di calibrazione esterna costruita interpolando le letture di un bianco e di 4-8 standard a concentrazione nota ottenuti per diluizione da soluzioni a concentrazione certificata. I parametri operativi dello strumento sono stati scelti in modo da ottenere il massimo rapporto segnale/rumore e le lunghezze d'onda lette per ciascun elemento sono state selezionate sulla base della loro intensità e dell'incidenza delle

interferenze. Tutte le procedure di preparazione ed analisi dei campioni sono state effettuate utilizzando cappe chimiche, materiale plastico preventivamente pulito, reagenti con alto grado di purezza (*ultragrade for trace elements analysis*), in modo da limitare al massimo il rischio di contaminazione del campione. La precisione analitica, calcolata sulla base della deviazione standard associata a tre letture consecutive eseguite per ciascun campione (RSD%; n=3) è in generale migliore del 5%. L'accuratezza della procedura di preparazione e della metodica analitica è stata definita utilizzando uno standard di riferimento internazionale (*Reference Standard Material*, RSM), TORT-2. Il suo valore, calcolato come differenza % tra il valore trovato e quello certificato, varia tra 0.5-10%.

### 10.3. Risultati bioaccumulo

In Tabella 10.1 si riportano i dati relativi alla concentrazione di metalli accumulata nella polpa di individui di *M. galloprovincialis* (protocollo *Mussel Watch*) in fase di pre e post-stabulazione avvenuta dopo 6 mesi (T1) e 10 mesi (T2) dal trapianto.

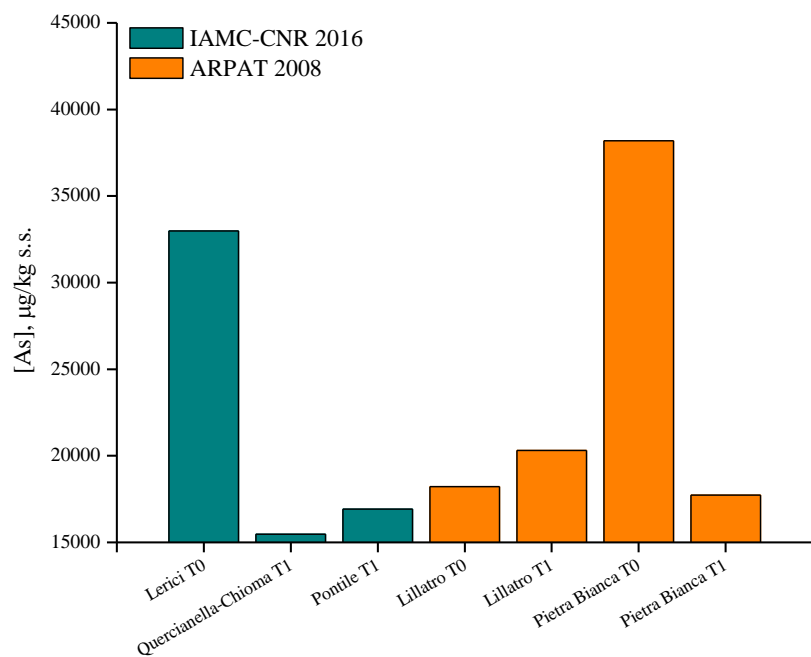
**Tabella 10.1: Concentrazione (mg/kg p.u.) dei diversi metalli misurata nella polpa di *Mytilus galloprovincialis* pre (T0; Dicembre 2015) e post-stabulati (T1, dopo 6 mesi, T2 dopo 10 mesi)**

Time	Sito	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Hg
T0	Lerici	2.05	0.05	0.91	0.51	0.41	19	0.43	0.023
T1	Pontile Solvay	1.82	0.07	0.58	0.63	0.47	31	0.48	0.040
T1	Chioma-Quercianella	1.18	0.03	8.54	1.66	1.52	10	0.25	0.028
T2	Pontile Solvay	2.38	0.16	2.03	1.48	0.96	59	0.92	0.081
T2	Chioma-Quercianella	2.43	0.05	2.12	1.58	1.75	26	1.05	0.031
Limite di legge			1					1.5	0.5

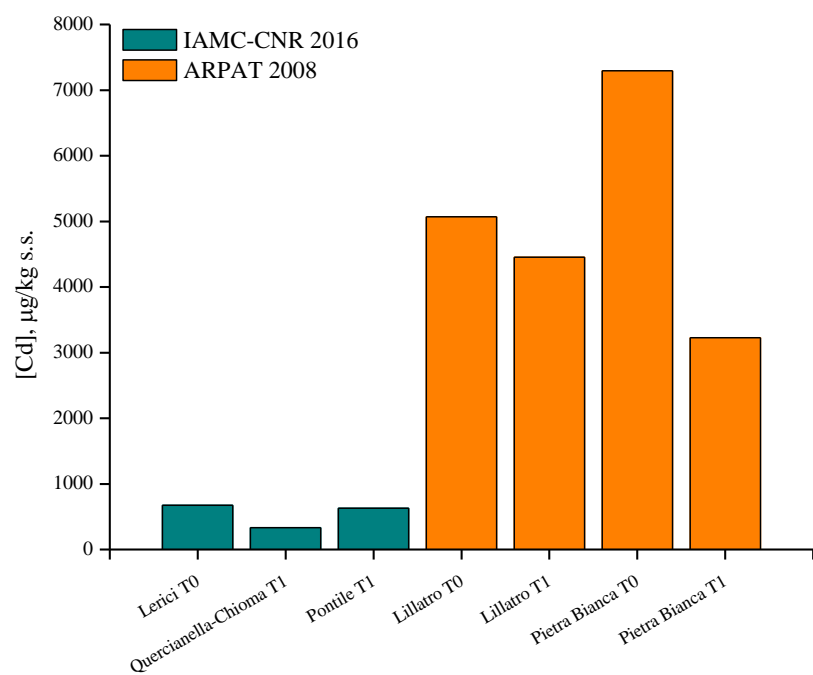
Come si evince dai risultati (Fig. 10.2a-g) in generale le concentrazioni dei diversi metalli tendevano in media ad aumentare all'aumentare del periodo di stabulazione di questi organismi ad eccezione dell'arsenico che invece tendeva a diminuire dopo 6 mesi dal trapianto per poi nuovamente raggiungere valori prossimi a quelli misurati all'inizio del protocollo (T0). Tuttavia in nessuno dei casi considerati le concentrazioni risultavano eccedere, laddove previsti, i limiti di legge con valori che in media si mantenevano tra il 7% (Cd) e il 45% (Pb) rispetto al limite consentito.

Nel periodo 2001-06, le concentrazioni di mercurio nei mitili raccolti lungo la costa toscana, nell'ambito del monitoraggio marino costiero (ex L. 979/82), mettono in evidenza una diminuzione

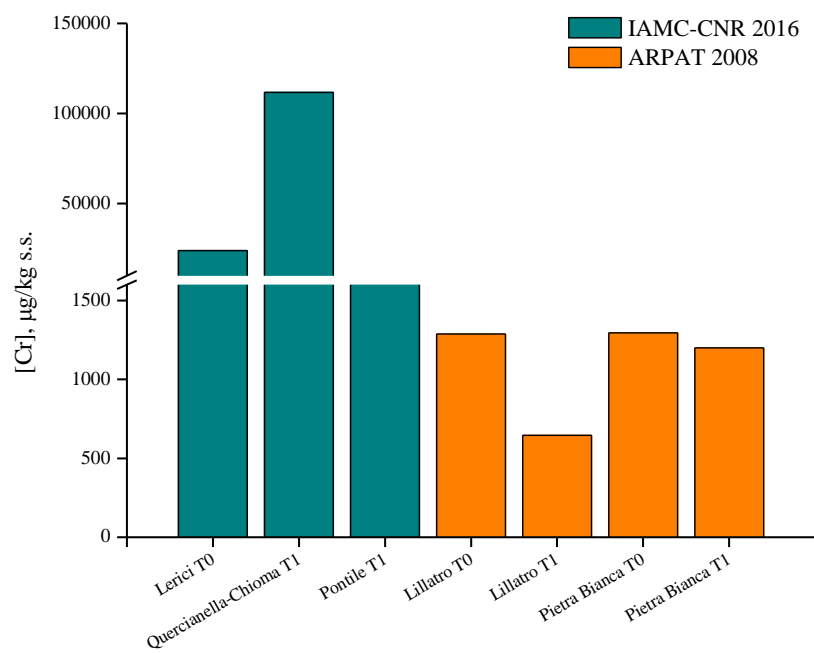
nel tempo dei tenori dell'elemento in prossimità di Rosignano Lillatro. Contenuti di Hg moderatamente elevati vengono misurati anche in periodi più recenti, in alcuni campioni di mitili prelevati presso Pontile Solvada, Pietra Bianca e Punta Lillatro nel periodo 2004-07 (ARPAT, 2008) (Fig. 10.2g).



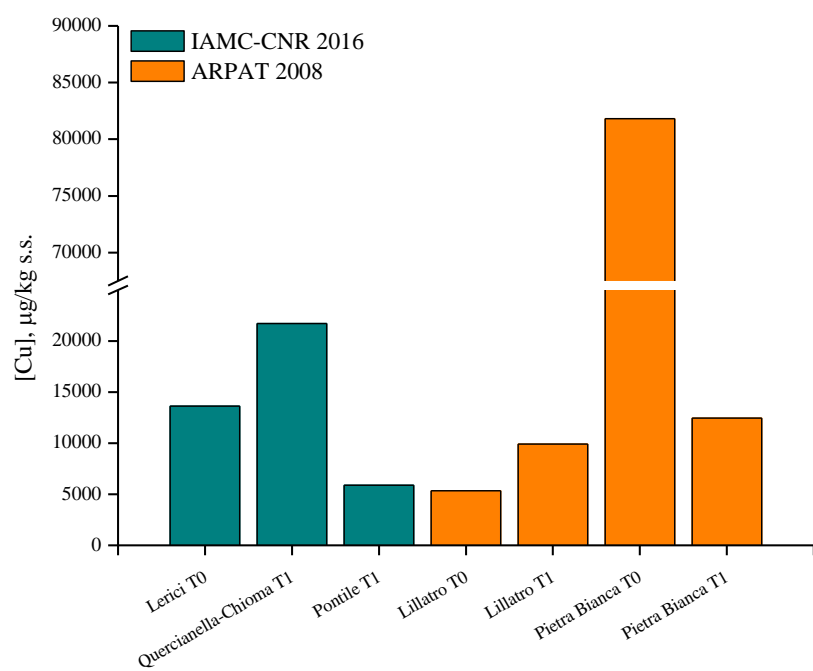
a)



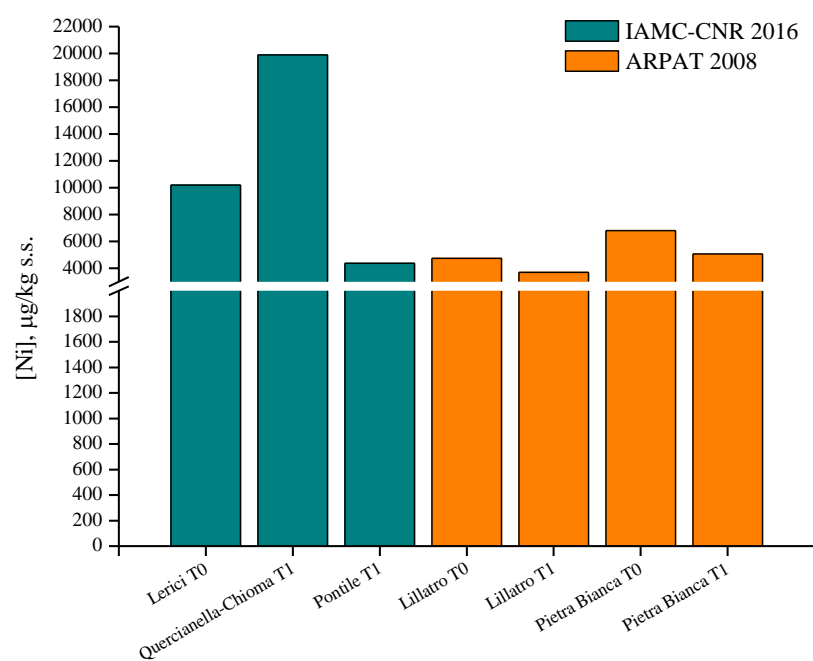
b)



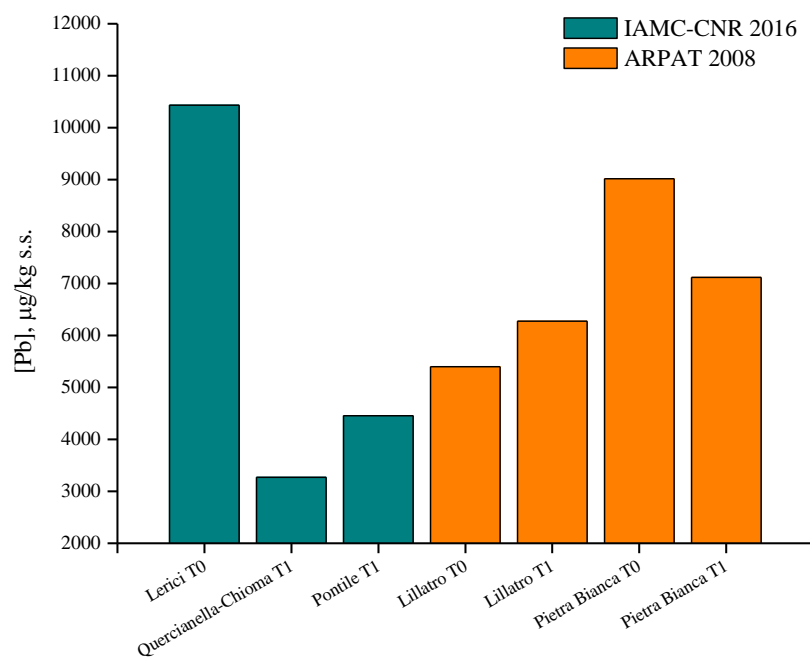
c)



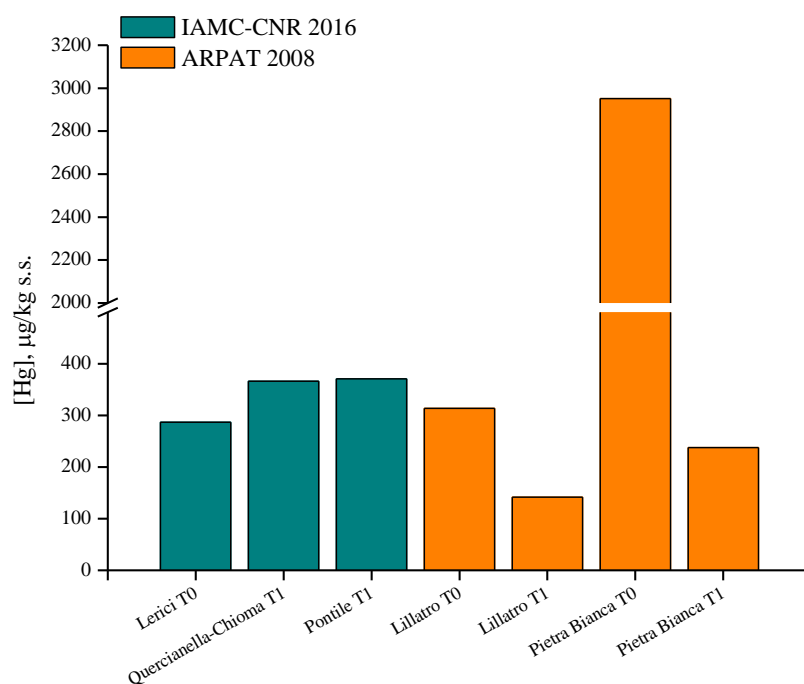
d)



e)



f)



g)

**Figura 10.2: Confronto delle concentrazioni di metalli (µg/kg s.s.) bioaccumulati nella polpa dei mitili tra i dati del presente studio (IAMC-CNR 2016) e quelli dei protocolli di mussel watch effettuati in precedenza (ARPAT 2008); a) Arsenico, b) Cadmio, c) Cromo, d) Rame, e) Nichel, f) Piombo, g) Mercurio**

## 11. VALUTAZIONE DELLO STATO CHIMICO DELL'AREA

### 11.1. Analisi bibliografica

La Direttiva Europea 2000/60/CE (*Water Framework Directive*, WFD) ha istituito un quadro di riferimento per l'azione comunitaria in materia di acque ai fini della tutela e gestione di tutte le risorse idriche quali acque interne superficiali e sotterranee, acque di transizione e costiere. Secondo tale direttiva, i Paesi della Comunità Europea sono tenuti a tutelare e valorizzare le proprie risorse idriche, portandole a raggiungere un livello di qualità ambientale “Buono” (ai sensi di legge), entro la fine del 2015.

A livello nazionale, la direttiva comunitaria è stata recepita dal Decreto legislativo 3 aprile 2006 n. 152 Testo Unico Ambientale che prescrive la regolamentazione per la tutela delle acque superficiali, marine e sotterranee, attraverso l'individuazione di obiettivi di qualità ambientale e specifica destinazione d'uso dei corpi idrici. La Regione Toscana, con la pubblicazione della Delibera n.100 del 8 Febbraio 2010 “Monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee della Toscana in attuazione delle disposizioni di cui al D.Lgs. 152/06 e del D.Lgs. 30/09, ha approvato la nuova rete di monitoraggio dei corpi idrici toscani ai sensi della Direttiva Europea.

Nel 2010, ARPAT, in accordo con la Regione Toscana, ha suddiviso le acque costiere in 14 corpi idrici, omogenei tra loro per caratteristiche morfologiche, idrologiche e batimetriche. In tale contesto, nel corpo idrico denominato “Costa del Cecina”, interessato dallo scarico dello stabilimento Solvay, è presente il punto di monitoraggio “Rosignano Lillatro” le cui coordinate sono (43°23.400 N, 10°24.250' E) relativamente al campionamento dei sedimenti e (43°22.809 N, 10°25.678' E) per il campionamento delle acque. Le postazioni corrispondono, rispettivamente, a quelle indicate con la sigla R014 per i sedimenti, e B1 per le acque, nei monitoraggi precedenti, completati nel 2008.

Considerando le diverse pressioni antropiche su scala locale e quindi le probabili cause di criticità ambientale, ciascun corpo idrico è stato poi classificato in base all'eventuale rischio di non soddisfare, entro i tempi previsti, i requisiti della normativa. Gran parte dei bacini è stata destinata a un monitoraggio di sorveglianza, e soltanto 4 di essi sono risultati “a Rischio” e quindi destinati ad un monitoraggio operativo più frequente. Tuttavia, i campionamenti hanno mostrato che nessuno dei corpi idrici toscani raggiungeva lo stato chimico “Buono”, né per l'acqua, né per i sedimenti. Per questo motivo, a partire dal 2012, la Regione Toscana ha deciso di estendere il monitoraggio operativo (a frequenza annuale), a tutti i bacini.

I dati rilevati nel 2012 hanno confermato la tendenza degli anni precedenti (2010-2011), lasciando ipotizzare l'esistenza di anomalie nei valori di fondo, soprattutto per quanto riguarda la concentrazione dei metalli nei sedimenti. Alla luce di tali risultati, come concesso dalla normativa, ARPAT ha deciso di utilizzare soltanto la matrice acqua per definire lo stato di qualità ambientale dei corpi idrici, considerando dunque solo i parametri chimici riportati in tabella 1A del DM 260/10.

I risultati del monitoraggio ARPAT 2010-2012 hanno portato ad una valutazione dello stato chimico NON BUONO (NB) per gran parte delle stazioni, tranne per Porto S. Stefano (2010 e 2012) e Cala di Forno (2011), che invece hanno raggiunto il livello BUONO. Il basso livello di qualità ambientale fu legato essenzialmente alle alte concentrazioni di mercurio (range= 0,02-0,85 µg/l) e Tributilstagno (range= 0,0103-0,0270 µg/l) misurate nelle acque.

Tra questi dati, per quanto attine alla stazione di Rosignano Lillatro, è stato registrato il superamento dei valori SQA per il Hg, in entrambi i trienni di monitoraggio (2010-2012; 2013-2015); tra i valori rinvenuti, particolarmente elevato fu il dato del 2010 (concentrazione media di Hg= 0,85 µg/l), con un valore massimo, pari a 2,05 µg/l, registrato nel mese di ottobre. In tale stazione, il superamento del valore limite, è stato riconfermato anche nel 2013 e nel 2014 (Tab. 11.1).

**Tabella 11.1: Concentrazioni medie dei metalli misurate nelle acque della stazione Rosignano-Lillatro, da ARPAT nel triennio 2010-2012 e 2013-2015; in rosso sono evidenziati i valori eccedenti il valore limite previsto**

<b>Rosignano Lillatro_ Matrice acqua</b>	<b>As (Tab.1/B)</b>	<b>Cr (Tab.1/B)</b>	<b>Cd (Tab.1/A)</b>	<b>Hg (Tab.1/A)</b>	<b>Ni (Tab.1/A)</b>	<b>Pb (Tab.1/A)</b>	<b>TBT (Tab.1/A)</b>	<b>STATO CHIMICO (ARPAT, 2013; ARPAT, 2016)</b>
<b>DM 260/10 Valore limite medio annuo SQA – MA (µg/l)</b>	5	4	0.2	0.01	20	7.2	0.0002	
<b>2010</b>	2	1	0.1	<b>0.85</b>	2	0.5	-	<b>NB</b>
<b>2011</b>	-	-	-	0.01	-	-	-	<b>NB</b>
<b>2012</b>	1	1	0.04	<b>0.03</b>	3	0.5	<b>0.01</b>	<b>NB</b>
<b>2013</b>	2	<1	0.1	<b>0.29</b>	3	1.1	<b>0.0013</b>	<b>NB</b>
<b>2014</b>	2	2	0.1	<b>0.02</b>	2	0.8	<b>0.0007</b>	<b>NB</b>
<b>2015</b>	2	1	0.0	0.01	1	<	<b>0.0006</b>	<b>NB</b>

L'analisi dei sedimenti, anche se non considerata da ARPAT ai fini della suddetta classificazione

dei corpi idrici, ha rivelato diverse anomalie nella concentrazione dei metalli, in particolare per il Ni, Cd e Hg (ARPAT, 2013). L'ipotesi che queste anomalie fossero dovute solo in parte a fattori antropici, è stata successivamente avvalorata dai risultati di uno studio condotto da ARPAT (2015) che ha rilevato valori di fondo (VFN) anomali per Cr, Ni, As, Hg e Cd, riconducibili, rispettivamente, agli affioramenti di ofioliti e di solfuri metalliferi presenti nei bacini idrografici toscani.

Per quanto riguarda la stazione di Rosignano Lillatro, i valori di As, Cd, Cr, Hg e Ni, sono risultati superiori agli standard di qualità ambientale (SQA) previsti dalla tabella 2A e 3B del DM 260/10, per ambedue i trienni 2010-2012 e 2013-2015, mentre i valori di Hg hanno superato i limiti previsti dalla tabella 2A e 3B del DM 260/10 solo nel triennio 2010-2012 (Tab. 11.2). Per quanto riguarda i composti organici, sono stati riscontrati superamenti dei valori soglia degli IPA nelle stazioni di Livorno Porto, Antignano, Mola e Rosignano Lillatro, in cui sono state misurate concentrazioni di esaclorobenzene particolarmente elevate (2.2 µg/g) (ARPAT, 2013).

**Tabella 11.2: Concentrazioni dei metalli misurate nei sedimenti della stazione Rosignano-Lillatro, nel periodo 2010-2012; in rosso sono evidenziati i valori eccedenti il valore limite previsto**

Rosignano Lillatro_ Matrice sedimenti	As (Tab.3/B)	Cr (Tab.3/B)	Cd (Tab.2/A)	Ni (Tab.2/A)	Pb (Tab.2/A)	Hg (Tab.2/A)
<b>DM 260/10 Valore limite medio annuo SQA – MA (mg/kg s.s.)</b>	12	50	0,3	30	30	0,3
<b>2010</b>	<b>23</b>	<b>86</b>	<b>1.7</b>	<b>52</b>	13	<b>1.1</b>
<b>2011</b>	<b>18</b>	<b>61</b>	<b>0.4</b>	<b>44</b>	12	<b>0.8</b>
<b>2012</b>	<b>28.5</b>	<b>94</b>	<b>0.5</b>	<b>71.5</b>	16	<b>2</b>
<b>2013</b>	<b>32</b>	<b>106</b>	<b>0.6</b>	<b>77</b>	14	0.5
<b>2014</b>	<b>28</b>	<b>90</b>	<b>0.5</b>	<b>65</b>	17	<0.1
<b>2015</b>	<b>21</b>	<b>75</b>	<b>0.5</b>	<b>56</b>	15	0.6

## 11.2. Campionamento

Ai fini della determinazione del buon stato chimico del corpo idrico antistante lo stabilimento Solvay, è stato effettuato il campionamento e l'analisi della matrice sedimento e acqua nella suddetta area marino-costiera.

I campionamenti sono stati eseguiti a bordo della “L. Sanzo” ed hanno interessato n. 3 stazioni sia per i sedimenti (B3, B4, R014; Fig. 11.1, Tab. 11.3), che per le acque (C2, A1, A4; Fig. 11.3, Tab.

11.4). La stazione R014, corrisponde a quella denominata Rosignao-Lillatro, nei precedenti monitoraggi ARPAT (2010-2013).

I sedimenti di fondo sono stati prelevati a dicembre 2015, con l'ausilio di una benna Van Veen di 18 lt (Fig. 11.2). I campioni sono stati omogenizzati e mantenuti a  $T = -20^{\circ}\text{C}$ , sino al momento delle analisi. Le acque superficiali sono state campionate in Aprile 2016, con l'ausilio di bottiglie Niskin. I campioni sono stati conservati con modalità differenti; le aliquote per l'analisi dei metalli sono state conservate in Kartell (1L), a  $T = -20^{\circ}\text{C}$ , quelle per l'analisi dei composti organici, in bottiglie di vetro scuro (1L), a  $T = 1-4^{\circ}\text{C}$ .

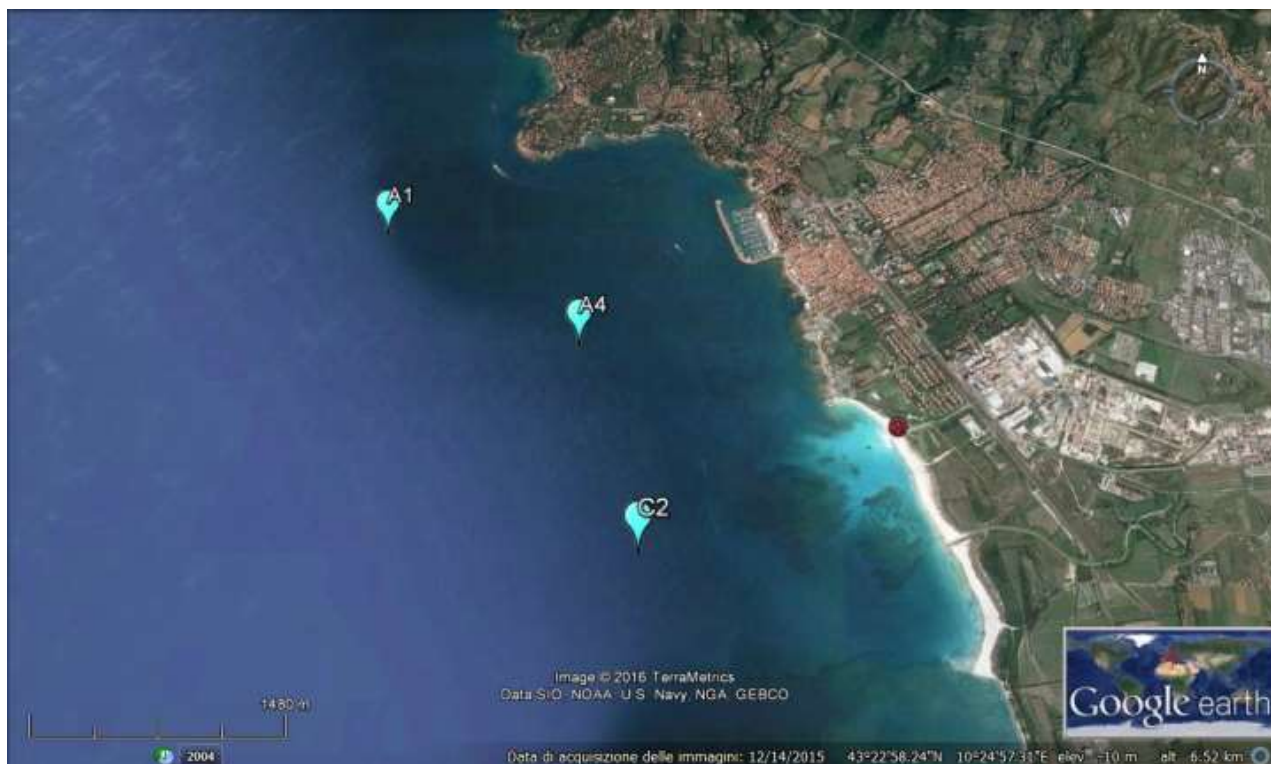
**Figura 11.1: Mappa di campionamento dei sedimenti superficiali prelevati a Dicembre 2015**

**Tabella 11.3: Coordinate geografiche delle stazioni di campionamento dei sedimenti di fondo**

Data campionamento	Stazione	Lat.	Long.	Profondità della stazione (m)
07/12/2015	<b>B3</b>	43°22.7466'N	10°24.8540'E	19.3
07/12/2015	<b>R014</b>	43°23.3835'N	10°24.3426'E	23.0
07/12/2015	<b>B4</b>	43°22.6897'N	10°23.8340'E	28.5



**Figura 11.2: Campioni di sedimento superficiale prelevati con l'ausilio di una benna**



**Figura 11.3: Mappa di campionamento delle acque**

**Tabella 11.4: Coordinate geografiche delle stazioni di campionamento delle acque superficiali**

Data campionamento	Stazione	Lat.	Long.	Prof. della stazione (m)
17/04/2016	<b>C2</b>	43°22.3348'N	10°24.9614'E	19.0
17/04/2016	<b>A1</b>	43°23.5648'N	10°23.5931'E	29.5
17/04/2016	<b>A4</b>	43°23.0536'N	10°24.6541'E	20.9

### 11.3. Risultati

Nel presente studio al fine della valutazione dello stato chimico sarà applicata la seguente definizione di **buono stato chimico delle acque superficiali**: “lo stato raggiunto da un corpo idrico superficiale nel quale la concentrazione degli inquinanti non superi gli standard di qualità ambientali fissati per le sostanze dell'elenco di priorità di cui alle **tabelle 1/A e 2/A**” del **D. Lgs 172/2015**.

In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato chimico, uno scostamento pari al 20% rispetto al valore SQA previsto dalla normativa.

I risultati delle analisi condotte sulla matrice sedimento e acqua, per la determinazione dei parametri previsti dalla D. Lgs 172/2015 (integrazione del D.M. 260/2010) sono riportati in Tabella 11.5 e 11.6. Tutte le analisi sono state condotte seguendo protocolli internazionali (US-EPA), indicati nella tabelle suddette. Nella tabella 11.5, relativa ai sedimenti, sono altresì riportati i risultati delle analisi granulometriche, mineralogiche e di alcuni dei parametri previsti dalla tabella 3B della Lgs 172/2015, non appartenenti all'elenco di priorità (per es., As, Cr totale). Tali dati sono stati acquisiti al fine di ottenere ulteriori elementi conoscitivi utili al monitoraggio di indagine.

I campioni di sedimento appartengono a classi granulometriche differenti. Il campione B3, più prossimo al punto di sbocco a mare dello scarico Solvay, è costituito principalmente da una frazione sabbiosa (78%), che diminuisce, sia allontanandosi da costa (campione B4= 6%), che dallo scarico, in direzione NW (campione R014= 59%) (Tab. 11.5). Tali risultati rispecchiano le normali dinamiche deposizionali di un sistema costiero e risentono delle correnti prevalenti (aventi direzione NW), presenti nell'area studiata. La composizione mineralogica risulta piuttosto omogenea, essendo costituita in prevalenza da calcite (>70%), con piccole quantità di quarzo ( $\approx$ 10%) e plagioclasio (2-6%). Nei campioni B4 e R014 è stata rilevata anche la presenza di fillosilicati (7-8%) e di dolomite, ematite, halite, come fasi mineralogiche accessorie (<3%) (Tab. 11.5).

Dall'analisi dei parametri chimici si rilevano superamenti del valore SQA per il Hg e per il Ni (tab. 2A del D.Lgs 172/2015), in tutti i punti di campionamento, e per l'esaclorobenzene, relativamente al punto B4. Concentrazioni elevate sono state misurate anche per il Cr totale e l'As, appartenenti all'elenco delle sostanze non prioritarie (tab. 3B D.Lgs 172/2015) (Tab. 11.5). Tali anomalie furono riscontrate anche durante il monitoraggio 2010-2012 (Tab. 11.2). Nonostante il superamento dei valori soglia, le concentrazioni medie di As, Cr, Hg, Ni non si discostano dai valori di fondo

naturale (VFN) relativi ai sedimenti dell'area di Rosignano (ARPAT, 2015), facendo ipotizzare origine solo in parte antropica, per tali metalli (Tab. 11.5).

L'analisi della matrice acqua ha evidenziato superamenti dei valori SQA per Cd, Ni e Pb. Il mercurio, pur essendo sostanza pericolosa prioritaria, viene considerata dalla direttiva europea sostanza ubiquitaria, dunque è previsto il riferimento al valore SQA-CMA (Concentrazione Massima Ammissibile), che viene innalzato a 0,07 µg/l. In tutte le stazioni monitorate è stato verificato il rispetto del suddetto limite. Per tutti gli altri analiti i valori di concentrazione rilevati sono stati al di sotto dei limiti di quantificazione (Tab. 11.6). Anche per le acque, le concentrazioni medie dei metalli sono risultate simili o addirittura inferiori (come nel caso del Hg) ai VFN riportati da ARPAT, 2015 (Tab. 11.6).

Per alcuni dei parametri analizzati (pesticidi) gli SQA sono inferiori al limite di quantificazione (*detection limit*, dl). Tale limite analitico si riferisce al più basso valore di quantificazione statisticamente affidabile frutto della misura dell'apparecchiatura scientifica utilizzata e al netto delle tecniche di preparazione del campione stesso. In particolare, il dl viene calcolato in relazione ad un picco cromatografico almeno 3 volte superiore alla deviazione standard della media dei bianchi di preparazione. Nel caso specifico, l'assenza totale del segnale relativo ai composti ricercati all'interno del cromatogramma permette di stabilire che, oltre ad essere al di sotto del *detection limit* analitico, il composto risulta completamente assente all'interno del campione analizzato.

**Tabella 11.5: Risultati delle analisi mineralogiche, granulometriche e chimiche dei sedimenti di fondo e confronto con i valori soglia previsti dalle normative vigenti**

SEDIMENTI							
Denominazione campione			B3	B4	RO14		
Parametro	Metodo analitico	u.m.				SQA D.Lgs 172/2015 tabella 2/A - 3/B	VFN (Arpat, 2015)
Mineralogia							
Fillosilicati	Schultz,1964; Barahona et al., 1982	%		7	8		
Quarzo		%	10	12	11		
Plagioclasio		%	4	2	6		
Calcite		%	86	74	71		
Dolomite		%		1			
Ematite		%		2	2		
Halite		%		3	3		
Granulometria							
Sand	ICRAM, 2001	%	78	6	59		
Silt		%	13	52	21		
Clay		%	9	43	20		

Description Wentworth class			Very Fine Sand	Fine Silt	Very Coarse Silt			
Metalli								
Al	US-EPA 3050b; 3052; 6010c	%	1.33	2.25	1.87			
Fe		%	1.03	1.44	1.55			
As		mg/Kg s.s.	9.7	10.1	25		12	34
Cd		mg/Kg s.s.	0.25	0.33	0.36	0.30		0,6
Cr <sub>totale</sub>		mg/Kg s.s.	161	86	130		50	138
Ni		mg/Kg s.s.	48	45	63	30		145
Pb		mg/Kg s.s.	5.7	22	7.4	30		38
V		mg/Kg s.s.	22	41	40			
Zn		mg/Kg s.s.	29	54	46			
Hg	US-EPA 7473	mg/Kg s.s.	0.40	0.47	0.59	0.30		0,50
MeHg	US-EPA 7473;Maggi et al., (2009)	µg/Kg s.s.	0.46	0.79	0.71			
Organostannici								
MonobutilStagno (MBT)	UNI EN ISO 23161:2011	mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002	0.005		
DibutilStagno (DBT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
MonofenilStagno (MPHT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
TributilStagno (TBT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
MonocilStagno (MOT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
TetrabutylStagno (TTBT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
DifenilStagno (DPhT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
TetrafenilStagno (TPhT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
TricicloesilStagno (TCyT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
DiocilStagno (DOT)		mg/kg s.s.	<0.002	<0.002	<0.002			
Pesticidi								
Esaclorobenzene	EPA 3545A+3620C+8270D+8081(2007)	µg/Kg s.s.	< 1.5	1.7	< 1.5	0.4		
alfa-esaclorocicloesano		µg/Kg s.s.	< 1.5	< 1.5	< 1.5	0.2		

beta-esaclorocicloesano		$\mu\text{g/Kg}$ s.s.	< 1.5	< 1.5	< 1.5	0.2	
gamma-esaclorocicloesano		$\mu\text{g/Kg}$ s.s.	< 1.5	< 1.5	< 1.5	0.2	
Aldrin		$\mu\text{g/Kg}$ s.s.	< 1.5	< 1.5	< 1.5	0.2	
dieldrin		$\mu\text{g/Kg}$ s.s.	< 1.5	< 1.5	< 1.5	0.2	
DDT (somma degli isomeri 2,4 e 4,4)		$\mu\text{g/Kg}$ s.s.	<3.0	<3.0	<3.0	1	
DDD (somma degli isomeri 2,4 e 4,4)		$\mu\text{g/Kg}$ s.s.	<3.0	<3.0	<3.0	0.8	
DDE (somma degli isomeri 2,4 e 4,4)		$\mu\text{g/Kg}$ s.s.	<3.0	<3.0	<3.0	1.8	
Idrocarburi Policiclici Aromatici							
ANTRACENE	EPA 3545A+3630C+ 8270D	$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	<0.002	0.002	0.024	
FLUORANTENE		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	0.005	0.004	0.11	
NAFTALENE		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	0.002	<0.002	0.035	
BENZO(a)PIRENE		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	0.002	<0.002	0.030	
BENZO(b)FLUORANTENE		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	0.006	0.004	0.040	
BENZO(K+J)FLUORANTENE		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	0.005	0.004	0.030	
BENZO(g,h,i)PERILENE		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	0.005	<0.002	0.055	
INDENO(1,2,3,C,D)PIRENE		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.002	0.005	<0.002	0.070	
Somma Idrocarburi Policiclici Aromatici		$\text{mg/Kg}$ s.s.	<0.032	0.058	0.041		
PoliCloroBifenili							
PoliCloroBifenili (PCB) Aroclor totali	EPA 3580A :1992 + EPA 3640A :1994 + EPA 8082A :2007	$\mu\text{g/kg}$ s.s.	< 8	< 8	< 8	8	

*In rosso sono evidenziati i valori eccedenti i limiti di normativa.*

**Tabella 11.6: Risultati delle analisi chimiche delle acque superficiali e confronto con i valori soglia previsti dalle normative vigenti. In rosso sono evidenziati i valori eccedenti i limiti di normativa.**

ACQUA							
Parametro	Metodo	U.M.	A1	A4	C2	SQA 172/2015 260/2010	VFN ARPAT (2015)
Composti Volatili							
Benzene	EPA 5030C :2003 + EPA 8260C :2006	µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	8	
1,2,3-Triclorobenzene		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.4	
1,2,4-Triclorobenzene		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.4	
Diclorometano		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	20	
Tetracloruro di carbonio		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	12	
Cloroformio (Triclorometano)		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	2.5	
1,2-Dicloroetano		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	10	
Tricloroetilene		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	10	
Tetracloroetilene		µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	10	
Esacoloro-1,3-butadiene		µg/l	< 0.04	< 0.04	< 0.04	0.02	
Metalli							
Cadmio (Cd)	EPA 200.8 :1994	µg/l	0.30	0.09	0.62	0.2	0,5
Mercurio (Hg)		µg/l	0.011	0.017	0.008	0.07*	0,14
Nichel (Ni)		µg/l	5.9	15.8	16.1	8.6	3,5-15,9
Piombo (Pb)		µg/l	4.0	2.7	4.7	1.3	0,1-10
Diossine							
2,3,7,8-TetraCloroDibenzoDiossina (TCDD)	EPA 1613B :1994	pg/l	< 0.25	< 0.25	< 0.25		
1,2,3,7,8-PentaCloroDibenzoDiossina (PeCDD)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,4,7,8-EsaCloroDibenzoDiossina (HxCDD)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,6,7,8-EsaCloroDibenzoDiossina (HxCDD)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,7,8,9-EsaCloroDibenzoDiossina (HxCDD)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,4,6,7,8-EptaCloroDibenzoDiossina (HpCDD)		pg/l	2.76	< 1.25	< 1.25		
OctaCloroDibenzoDiossina (OCDD)		pg/l	4.9	< 2.5	< 2.5		
2,3,7,8-TetraCloroDibenzoFurano (TCDF)		pg/l	< 0.25	< 0.25	< 0.25		
(1,2,3,7,8)+(1,2,3,4,8)-PentaCloroDibenzo Furano(PeCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
2,3,4,7,8-PentaCloroDibenzoFurano (PeCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
(1,2,3,4,7,8)+(1,2,3,4,7,9)-EsaCloroDibenzoFurano(HxCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,6,7,8-EsaCloroDibenzoFurano (HxCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
2,3,4,6,7,8-EsaCloroDibenzoFurano (HxCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,7,8,9-EsaCloroDibenzoFurano (HxCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,4,6,7,8-EptaCloroDibenzoFurano (HpCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
1,2,3,4,7,8,9-EptaCloroDibenzoFurano (HpCDF)		pg/l	< 1.25	< 1.25	< 1.25		
OctaCloroDibenzoFurano (OCDF)		pg/l	< 2.5	< 2.5	< 2.5		

Somma (PCDD)/(PCDF) WHO-TEQ		pg/l	< 2.25	< 2.25	< 2.25		
Somma (PCDD)/(PCDF) I-TEQ		pg/l	< 2.50	< 2.50	< 2.50		
<b>Pesticidi</b>							
Alacloro	EPA 3510C :1996 + EPA 8270D :2007	µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.3	
Atrazina		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.6	
clorfenvinfos		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.1	
Clopirifos etile		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.03	
Aldrin		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	S= 0.005	
dieldrin		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012		
Endrin		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012		
Isodrin		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012		
trifluralin		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.03	
Dicofol		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	3.2*10 <sup>-5</sup>	
Chinossifen		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.015	
Aclonifen		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.012	
Bifenox		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.0012	
Cibutrina		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.0025	
Cipermetrina		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	8*10 <sup>-6</sup>	
Diclorvos		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	6*10 <sup>-5</sup>	
Eptacloro		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	1*10 <sup>-8</sup>	
Eptacloro epossido		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	1*10 <sup>-8</sup>	
Terbutrina		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.0065	
Diuron*	EPA 3510C :1996 + EPA 8270D :2007	µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	0.2	
Endosulfan		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.0005	
Isoproturon*		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	0.3	
Simazina		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	1	
Esaclorobenzene		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.002	
Esaclorocicloesano		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.002	
Pentaclorobenzene		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.0007	
Pentaclorofenolo		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.4	
DDT totali		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.025	

Para-para DDT						0.01	
IPA							
Antracene	EPA 3510C :1996 + EPA 8270D :2007	µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	0.1	
Fluorantene		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	0.0063	
Naftalene		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	2	
Benzo(a)pirene		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	1.7	
Benzo(b)fluorantene		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	S=0.03	
Benzo(k)fluorantene		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012		
Benzo(ghi)perilene		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	S=0.002	
Indeno (1,2,3)-cd-pirene		µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012		
Fenoli							
Nonilfenoli (4-nonilfenolo)		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.3	
Octilfenoli (tetrametilbutil-fenolo)		µg/l	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.01	
Organostannici							
Tributilstagno	UNI EN ISO 17353 :2006	µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	0.0002	
PFOS	EPA 537:2009	µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	1.3*10 <sup>-4</sup>	
Di-2-etil-esil-ftalato	EPA 3510C :1996 + EPA 8270D :2007	µg/l	< 0.0012	<0.0012	<0.0012	1.3	
Esabromociclododecano	EPA 3510C :1996 + EPA 8081A :1996	µg/l	< 0.00012	< 0.00012	< 0.00012	0.0008	
Cloroalcani C10-C13	EPA 3510C :1996 + EPA 8081A :1996	µg/l	<0.0012	<0.0012	<0.0012	0.4	
Policlorobifenili							
PoliCloroBifenili (PCB) Aroclor totali	EPA 3510C :1996 + EPA 8082A :2007	µg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1		

*\*Valore SQA-CMA D.lg 172/2015)*

Il monitoraggio effettuato, ha mostrato il mancato raggiungimento dello stato chimico “Buono” (NB), sia per l’acqua, che per i sedimenti nel tratto di mare antistante lo stabilimento (Tab. 11.7). I dati relativi alla matrice sedimento hanno confermato la tendenza degli anni precedenti (2010-2012), registrando un superamento dei limiti per Ni, Hg ed esaclorobenzene, avvalorando l’ipotesi dell’esistenza di anomalie nei valori di fondo per i metalli.

Per la matrice acqua, rispetto al passato, si registra il superamento dei valori SQA per Cd, Ni, Pb ed un miglioramento rispetto ai parametri TBT (<SQA) e Hg.

**Tabella 11.7: Valutazione dello stato chimico per la matrice sedimento (B3, B4, R014) ed acqua (A1, A4, C2) secondo la normativa vigente**

Stazione	Stato chimico	Parametri critici >SQA (Tab. 1A D.Lgs 172/2015)	Parametri critici>SQA Tab. 2A- Tab. 3B (D.Lgs 172/2015)
B3	<b>NB</b>		Ni, Hg
B4	<b>NB</b>		Ni, Hg, esaclorobenzene*
R014	<b>NB</b>		Ni, Hg
A1	<b>NB</b>	Cd, Pb	
A4	<b>NB</b>	Ni, Pb	
C2	<b>NB</b>	Cd, Ni, Pb	

*\*LQ per l'esaclorobenzene (1.5 mg/Kg) è > del SQA (0.4 mg/kg), per cui non sono stati verificabili superamenti del limite nelle altre stazioni*

Il D.M. 260/2010 prevede per sedimenti ed acque ricadenti in Regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, DIMOSTRATI SCIENTIFICAMENTE, superiori agli SQA, che questi ultimi vengano sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale, diventando standard da rispettare. Alla luce di quanto specificato, se i VFN riportati da ARPAT 2015, potessero considerarsi “scientificamente dimostrati” la valutazione dello stato chimico dell’area-studio cambierebbe in STATO BUONO.

## 12. CONCLUSIONI

Al fine di descrivere la situazione relativa alla qualità dell'ecosistema marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay, sono stati presi in considerazione gli esiti dei rilievi e dei monitoraggi effettuati dall'IAMC CNR nel periodo compreso tra Dicembre 2015 e Febbraio 2017, effettuati in conformità all'incarico ricevuto e comprendente i criteri della recente normativa (DM 260/2010) che permette la classificazione dei corpi idrici superficiali.

Per quanto riguarda le caratteristiche fisico chimiche delle acque, al di là delle variazioni di tipo stagionale (stratificazione estiva, termoclino, ecc.) tipiche di acque costiere del Mediterraneo occidentale, non sono state rilevate differenze significative, né su base temporale né su quella spaziale, dei valori di pH, temperatura, Ossigeno disciolto e salinità.

La presenza di particolato in concentrazioni elevate nelle acque, proveniente come residuo dei cicli produttivi dello stabilimento Solvay, non mostra, allo stato attuale, tendenze temporali, anche se, dal punto di vista spaziale, sembra che i valori più elevati tendano a raggrupparsi nella zona più prossima allo scarico, sebbene i fattori meteorologici (onde, correnti, venti), influenzano fortemente la diffusione del materiale in sospensione, come mostrato dalla dispersione apparentemente casuale delle concentrazioni di SST e ISM nelle stazioni posizionate più lontano, siano esse a Nord o a Sud dello scarico, confermando quanto già emerso in studi precedenti (ENVIRON, 2012; ARPAT, 2014).

Dal punto di vista trofico le concentrazioni di azoto nitrico e nitroso e di ortofosfati rilevati, durante la cinque campagne di prelievi, seppur non con pattern ben definiti, presentano molti valori che si pongono al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento, evidenziando quindi condizioni di elevata oligotrofia dell'area. Concentrazioni più elevate di Azoto e Fosforo sono state rilevate in prossimità dello scarico (stazione B1 e B2).

La condizione di oligotrofia, è confermata dai valori di TRIX calcolati per tutte le stazioni di campionamento che classificano tutte le stazioni in uno stato di qualità ambientale ELEVATO, con l'eccezione della stazione B1, in prossimità dello scarico, che viene classificata in stato BUONO.

Anche i risultati dell'analisi quali-quantitativa del fitoplancton permettono di stabilire che la comunità fitoplanctonica dell'area indagata è caratterizzata da valori di densità cellulare riconducibili alle condizioni di oligotrofia delle acque del mar Mediterraneo. Ad oggi non si osservano effetti delle acque di scarico dell'industria Solvay sulla comunità fitoplanctonica. La variazione stagionale del fitoplancton non risulta alterata per la presenza dello scarico, confermando

i risultati precedenti.

Tali condizioni sono confermate anche dall'applicazione dell'EQB Fitoplancton (in accordo ai criteri di classificazione del D.M. 260/2010), e il giudizio di qualità di tale indice è risultato in tutte le stazioni "ELEVATO".

Anche i dati relativi alla composizione quali-quantitativa mesozooplanctonica risultano piuttosto conformi a quelli registrati nei monitoraggi effettuati in anni precedenti nella stessa area (ECON 2002, ARPAT 2008), non evidenziando sensibili variazioni ambientali del sito.

Dall'analisi condotte sulle abbondanze e sugli indici di diversità, è possibile descrivere fluttuazioni stagionali zooplanctoniche correlate alle condizioni ambientali rilevate durante i campionamenti. La struttura della comunità zooplanctonica, in termini di composizione ed abbondanza relativa, è in linea con i dati pregressi registrati nelle acque costiere Toscane (Rapporto ARPAT 2006, 2008).

Un'ulteriore indicazione, sullo stato ambientale dell'area indagata, è stata fornita dallo studio dei popolamenti macrozoobentonici, presenti nei sedimenti.

Lo stato ecologico dell'ambiente bentonico, restituisce valori in linea con un generale buono stato di salute ambientale evidenziando condizioni "*undisturbed*" ovvero assenza di perturbazioni o condizioni "*slightly disturbed*" ovvero solo leggermente disturbati, per lo più risultato da fenomeni di risospensione e deposizione su scala locale di sedimento molto fine, influenzato dalla natura della granulometria del fondo, determinata in gran parte dallo scarico.

Dall'analisi dei risultati del calcolo dell'Indice M-AMBI si evidenzia che una sola stazione ricade nella classe di stato ecologico "BUONO" mentre le restanti stazioni di campionamento risultano classificate come "ELEVATO", confermando un quadro di generale eccellente stato ambientale per quel che concerne i popolamenti bentonici (Arpat 2013-2015).

Anche le indagini effettuate sul popolamento a Coralligeno delle Secche di Vada, utilizzando l'apposito indice ESCA, confermano lo stato ecologico "BUONO" dell'area.

La prateria di *Posidonia oceanica* dell'area marina, è risultata essere soggetta, invece, ad un impatto negativo dovuto essenzialmente alle concentrazioni e al flusso dei Solidi Sospesi Totali (SST), presenti nello scarico. Le conseguenze di un elevato apporto di solidi sospesi si fanno sentire in particolare sulla prateria di Posidonia a nord dell'area indagata, che risente negativamente (diminuizione della densità dei fasci) sia di una eccessiva sedimentazione di materiale solido che va ricoprire le radici e parte delle foglie, sia della presenza di materiale in sospensione che limita la quantità di luce che raggiunge il fondo.

I risultati dell'indice PREI inquadrano le due praterie, poste a sud e a nord del Pontile Solvay, in uno stato di qualità rispettivamente “Buono” e “Sufficiente”, il che è in linea con le osservazioni di campo e di laboratorio rilevate durante lo studio.

Al fine di verificare l'eventuale regressione dell'attuale prateria di *P.oceanica* ed effettuare un confronto con la situazione rilevata in questo studio, saranno necessari nuovi rilievi nell'area, ed in particolare del limite superiore (che è stato marcato con la tecnica del balisage) e che permetteranno di definire con accuratezza evoluzione della situazione della prateria (stabilità, regressione, avanzamento, infoltimento ecc.).

La caratterizzazione dei popolamenti macroalgali costieri con il metodo CARLIT ha evidenziato un valore medio di EQR, misurato per l'intera costa in esame, con esclusione dei tratti antropizzati e delle spiagge, uguale a 0,59, che inquadra l'area con un giudizio “Sufficiente”

Si può però notare che la situazione risulta abbastanza variegata in quanto per lunghi tratti, soprattutto nel tratto settentrionale della costa, da Quercianella a Fortullino per quasi 5 km, il giudizio dato dall'EQR CARLIT è “Buono”, mentre per un lungo tratto di oltre 3 km, da S. Lucia alla baia del Quercetano, il giudizio è addirittura “Elevato”.

La parte meridionale dell'area, di contro, a partire da Castiglioncello fino al Pontile Solvay, relativamente ai tratti cartografabili col CARLIT, mostra un giudizio dell'EQR “Cattivo” in relazione alla forte antropizzazione dell'area costiera.

L'analisi della situazione, quindi, mostra che il popolamento algale è sicuramente influenzato, nella sua composizione, sia dalla tipologia del substrato geologico d'impianto, ma anche dalla qualità delle acque, che hanno sicuramente un loro ruolo nel permettere o meno l'insediamento e lo sviluppo di alcune alghe ad elevato valore ecologico per questa fascia batimetrica, come ad es. *Cystoseira spp.*.

Per quanto riguarda la presenza di mercurio, il valore medio misurato in corrispondenza della stazione B1 (corrispondente al sito di Rosignano Lillatro) ( $0.003 \pm 0.001$  µg/l) risulta inferiore a quello riportato in tutte le precedenti caratterizzazioni ARPAT, su campioni prelevati in prossimità della stessa stazione.

Il monitoraggio effettuato ha evidenziato che l'area marina prospiciente lo stabilimento Solvay è caratterizzata dalla presenza di mercurio nelle acque, in una zona piuttosto estesa. In particolare le concentrazioni di mercurio totale (HgT) maggiori, oscillano tra valori inferiori al limite di rilevabilità (2 ng/l) e 40.3 ng/l, con valori quasi sempre superiori al fondo rispetto alla superficie. Concentrazioni più elevate e mediamente superiori al valore soglia riportato nel DM 260/10 Tab.

1/A (10 ng/l) sono state rilevate nell'area marina al largo del punto di scarico dello stabilimento Solvay, mentre allontanandosi da esso i tenori si abbassano repentinamente, raggiungendo i livelli minimi nell'area a sud dello stabilimento.

Questa distribuzione spaziale emerge più chiaramente nelle acque campionate in prossimità del fondo, mentre risulta meno marcata nelle acque superficiali, essendo quindi legata a fenomeni di risospensione di sedimenti di fondo con presenza di mercurio.

In generale, le concentrazioni di mercurio totale (THg) misurate in questo studio, sono comparabili con quelli riportati nelle precedenti caratterizzazioni ARPAT, in cui era stato evidenziato il superamento della soglia prevista dal DM 260/10, in tutti i corpi idrici della Toscana, compreso il Corpo idrico: Costa Arcipelago - Isole minori in cui ricade l'area di Rosignano Solvay.

Considerazioni simili valgono per la distribuzione di metilmercurio, le cui concentrazioni nelle acque, pur risultando superiori alla concentrazione media oceanica (10 pg l<sup>-1</sup>), rientrano nel range dei valori riportati per il Mediterraneo (Cossa et al., 1997; Horvat et al., 2003; Tessier et. al., 2004). Anche in questo caso si evidenzia uno stato peggiore nelle acque campionate in prossimità dello scarico ed un effetto di diluizione allontanandosi da esso.

Per quanto riguarda la valutazione dello stato chimico dell'area, con riferimento ai sedimenti, è stato rilevato il superamento del valore SQA per il Hg e per il Ni (Tab. 2A del D.Lgs 172/2015), in tutti i punti di campionamento, e per l'esaclorobenzene, relativamente al punto B4. Concentrazioni elevate sono state misurate anche per il Cr totale e l'As, appartenenti all'elenco delle sostanze non prioritarie (Tab. 3B D.Lgs 172/2015.). Tali anomalie furono riscontrate anche durante il monitoraggio effettuato in anni precedenti (ARPAT, 2010-2012).

Nonostante il superamento dei valori soglia, le concentrazioni medie di As, Cr, Hg, Ni non si discostano dai valori di fondo naturale (VFN) relativi ai sedimenti dell'area di Rosignano (ARPAT, 2015), facendo ipotizzare una origine solo in parte antropica, per tali metalli.

L'analisi della matrice acqua ha evidenziato superamenti dei valori SQA per Cd, Ni, Pb.

Il monitoraggio effettuato, ha mostrato il mancato raggiungimento dello stato chimico "Buono" (NB), sia per l'acqua, sia per i sedimenti nel tratto di mare antistante lo stabilimento. I dati relativi alla matrice sedimento hanno confermato la tendenza degli anni precedenti (2010-2012), registrando un superamento dei limiti per Ni, Hg ed esaclorobenzene, avvalorando l'ipotesi dell'esistenza di anomalie nei valori di fondo per i metalli. Per la matrice acqua, rispetto al passato, si registra il superamento dei valori SQA per Cd, Ni, Pb ed un miglioramento rispetto ai parametri TBT (<SQA) e Hg.

Lo studio della presenza di metalli pesanti in esemplari di pesci, molluschi e crostacei ha permesso di verificare se le quantità di metalli (mercurio in particolare), riversati in mare nel passato e accumulatesi nei sedimenti, sono stati trasferiti alla rete trofica degli ecosistemi marini.

Le indagini sulla presenza di metalli pesanti in tessuti di specie utilizzate per il consumo umano sono state effettuate oltre che nell'area di Vada-Rosignano, interessata dalla presenza dello stabilimento Solvay, anche in altre aree della Toscana, ed hanno comunque confermato la presenza di mercurio ed altri metalli nei sedimenti delle acque marino costiere della Toscana. Parte di questi metalli, hanno probabilmente origini naturali, data la presenza dei numerosi giacimenti minerali, ma non c'è dubbio che una parte abbia origini antropiche, sia antiche, a causa di una pregressa attività mineraria, che più recenti, almeno fino agli anni '80, a causa dell'attività industriale.

Per quanto riguarda la presenza di mercurio nei tessuti delle specie analizzate, è emerso che concentrazioni superiori ai limiti previsti dal *Regolamento (CE) n. 1881/2006*, sono stati misurate nei campioni di *S. porcus* di Vada-Rosignano e di Marina di Carrara-Lerici, in *D. sargus*. prelevato a Vada-Rosignano e in *T. marmorata* prelevata nella stessa area

Inoltre anche se i valori medi sono risultati inferiori ai limiti previsti dal Re. CE. 1881/2006, in alcuni esemplari di *M. barbatus* provenienti da Vada-Rosignano e di *S. porcus* provenienti dall'area di Follonica-Castiglion della Pescaia, sono stati registrati valori di Hg superiori ai tenori massimi ammessi per queste specie ittiche.

Ad ogni modo, l'esigua percentuale (~10%) di eccessi di mercurio misurati nelle specie campionate a Vada permette di affermare che, allo stato attuale, non risulta visibile un impatto specifico dei sedimenti contenenti mercurio o dello scarico nella sua conformazione attuale, sulle concentrazioni di mercurio sul biota.

Relativamente agli altri metalli analizzati, si è registrato un superamento del limite imposto dal *Regolamento (CE) n. 1881/2006* per le concentrazioni di Cd misurate nelle specie *S. salpa* campionata a Vada-Rosignano e per alcuni esemplari di *M. barbatus* provenienti dalla stessa area e di *S. mantis* provenienti dall'area di Marina di Carrara-Lerici, anche se i valori medi riportati sono risultati inferiori ai limiti di legge.

Per quanto concerne il contenuto di metalli presente nei tessuti di *Posidonia oceanica* sia nel comparto fogliare che in quello radicale non si evidenziano differenze significative tra le concentrazioni misurate nelle praterie ubicate sia a sud (SS) che a nord (SN) del pontile Solvada, ad eccezione del Cromo che è risultato 4 volte più basso nelle foglie della prateria situata a Sud del pontile.

L'utilizzo degli anni lepidocronologici ha consentito inoltre di rilevare che scaglie e rizomi esibiscono differenti trend temporali, sebbene complessivamente, per molti dei metalli analizzati, le variazioni interannuali siano modeste. La concentrazione dei metalli contenuti nei rizomi più vecchi è risultata più elevata rispetto a quella rilevata nei rizomi datati a partire dal 2003; in particolare le concentrazioni di As, Cu e Zn accumulate nei rizomi più vecchi registravano un incremento pari o superiore all'80%, Hg, Cd e Ni variavano tra il 30 e il 50%, mentre variazioni più piccole sono risultate nelle concentrazioni di Cr (+12%) e Pb.

Infine, la prova di stabulazione effettuata con i mitili (Mussel watch), ha evidenziato che in generale le concentrazioni dei diversi metalli tendono in media ad aumentare all'aumentare del periodo di stabulazione, ad eccezione dell'arsenico che invece tendeva a diminuire dopo 6 mesi dal trapianto per poi nuovamente raggiungere valori prossimi a quelli misurati all'inizio del protocollo (T0). Tuttavia in nessuno dei casi considerati le concentrazioni risultavano eccedere, laddove previsti, i limiti di legge con valori che in media si mantenevano tra il 7% (Cd) e il 45% (Pb) rispetto al limite consentito.



## 13. BIBLIOGRAFIA

Albertelli G., Covazzi-Harriague A., Danovaro R., Fabiano M., Fraschetti S., Pusceddu A., (1999) - Differential responses of bacteria, meiofauna and macrofauna in a shelf area (Ligurian Sea, NW Mediterranean): role of food availability. *Journal of Sea Research*, 42(1): 11-26.

ANPA-ARPAT, (2001) - Valutazione dell'impatto ambientale negativo indotto nell'ecosistema interessato dallo scarico a mare dello stabilimento Solvay (LI).

ARPAT, (2004) - La qualità delle acque marino-costiere in Toscana.

ARPAT, (2006) - MONIQUA- Monitoraggio della qualità delle acque e dell'ambiente marino. Relazione di sintesi dei tre anni di attività.

ARPAT, (2006b) - Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della Toscana (attività Gennaio 2005 - Marzo 2006).

ARPAT, (2007) - Monitoraggio degli effetti degli scarichi di Solvay sull'ecosistema marino circostante.

ARPAT, (2007) - Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della Toscana (attività Luglio 2006 - Gennaio 2007).

ARPAT, (2008) - Monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante.

ARPAT, (2011) - Realizzazione indagine ecotossicologica sui solidi sospesi presenti nello scarico in mare della Solvay chimica di Rosignano anno 2011.

ARPAT, (2012) - Monitoraggio acque marino costiere della Toscana Anno 2012.

ARPAT, (2013) - Annuario dati ambientali 2013.

ARPAT, (2014) - Attuazione della Strategia Marina in Toscana. Attività 2013-14. 1-90.

ARPAT, (2014) - Qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano. Direttiva 2000/60/CE.

ARPAT, (2015) - Monitoraggio acque marino costiere della Toscana. Attività di monitoraggio 2014. Classificazione provvisoria II anno del triennio 2013-2015.

ARPAT, (2016) - Annuario dati ambientali 2016.

Avancini M., Cicero A.M., Di Girolamo I., Innamorati M., Magaletti E., Sertorio Zunini T.,

(Editors), (2006) - Guida al riconoscimento del plancton dei mari italiani. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – ICRAM.

Bacci E. (1994) - Evoluzione del tenore di Mercurio nei sedimenti e negli indicatori biologici nel tratto di mare antistante lo Stabilimento della Solvay & C.ie Rosignano (1973-1993).

Bacci E. (2000) - Evoluzione del tenore di Mercurio nei sedimenti e negli indicatori biologici nel tratto di mare antistante lo Stabilimento di Rosignano – Solvay Chimica Italia SpA. Attività 1998-2000.

Bacci E., Baldi F., Bargagli R., Gaggi C., (1986) - Recovery trends in a mercury-polluted marine area. *FAO Fisheries Report*, 325, Suppl.: 20-28.

Balestri E., Bertini S. (2003) - Growth and development of *Posidonia oceanica* seedlings treated with plant growth regulators: possible implications for meadow restoration. *Aquatic Botany*, 76(4): 291-297.

Balestri E., Cinelli F., (2003) - Sexual reproductive success in *Posidonia oceanica*. *Aquatic Botany*, 75(1): 21-32.

Balestri E., Piazzì L., Cinelli, F., (1998) - Survival and growth of transplanted and natural seedlings of *Posidonia oceanica* (L.) Delile in a damaged coastal area. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 228(2): 209-225.

Ballestreros E., (2006) - Mediterranean coralligenous assemblages: a synthesis of present knowledge. *Oceanography and Marine Biology*, 44: 123-195.

Ballestreros E., Torras X., Pinedo S., Garcia M., Mangialajo L., De Torres M., (2007) - A new methodology based on littoral community cartography dominated by macroalgae for the implementation of the European Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 55: 172-180.

Baraldi E., Virno-Lamberti C., Pellegrini D., Leasi F., Todaro M.A., (2003) - Biomonitoring of a dumping area: the meiobenthic community. *Biologia marina mediterranea*, 10(2): 640-643.

Bianchelli S., Pusceddu A., Buschi E., Danovaro R., (2016) - Trophic status and meiofauna biodiversity in the Northern Adriatic Sea: insights for the assessment of good environmental status. *Marine environmental research*, 113: 18-30.

Bianchi C.N., Ceppodomo I., Cocito S., Aliani S., Dell'Amico F., Cattaneo-Vietti R., Morri C., (1993) – Benthos dei mari toscani. III: La Spezia - Livorno (crociera Enea 1987). In: Ferretti O., Immordino F., Damiani V., Arcipelago Toscano. Studio oceanografico, sedimentologico,

geochimico e biologico. ENEA, Roma, Serie Studi Ambientali: 317-337.

Bianchi C.N., Ceppodomo I., Galli C., Sgorbini S., Dell'Amico F., Morri C., (1993) - Benthos dei mari toscani. I: Livorno - isola d'Elba (crociera Enea 1985). In: Ferretti O., Immordino F., Damiani V., Arcipelago Toscano. Studio oceanografico, sedimentologico, geochimico e biologico. ENEA, Roma, Serie Studi Ambientali: 263-290.

Bianchi C.N., Ceppodomo I., Niccolai I., Aliani S., De Ranieri S., Abbiati M., Dell'Amico F., Morri C., (1993) - Benthos dei mari toscani. II: isola d'Elba - Montecristo (crociera Enea 1986). In: Ferretti O., Immordino F., Damiani V., Arcipelago Toscano. Studio oceanografico, sedimentologico, geochimico e biologico. ENEA, Roma, Serie Studi Ambientali: 291-315.

Bligh E.G., Dyer W., (1959) - A rapid method for total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37: 911-917.

Castelli A., Crema R., Prevedelli D., Zunarelli Vandini R., (1992) - Caratterizzazione bionomica di fondi molli infralitorali dell'Alto Tirreno toscano. *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali di Pisa*, 99: 39-60.

Cecchi E., Gennaro P., Ricevuto E., Serena F., (2014) - Development of a new biotic index for ecological status assessment of Italian coastal waters based on coralligenous macroalgal assemblages. *European Journal of Phycology*, 49 (3): 298-312.

Cecchi E., Piazzì L. (2010) - A new method for the assessment of the ecological status of coralligenous assemblages. *Biologia Marina Mediterranea*, 17 (1): 162-163.

Cerrano C., Danovaro R., Gambi C., Pusceddu A., Riva A., Schiaparelli S., (2010) - Gold coral (*Savalia savaglia*) and gorgonian forests enhance benthic biodiversity and ecosystem functioning in the mesophotic zone. *Biodiversity and Conservation*, 19(1): 153-167.

Cicero A.M., Di Girolamo I. (Editors), (2001) - Metodologie analitiche di riferimento del programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino costiero (triennio 2001-2003). Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio – ICRAM.

Clarke K.R., Warwick R.M., (1994) - Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation. *Natural Environment Research Council*. UK: 1-144.

Cossa D., Martin J.M., Takayanagi K., Sanjuan J., (1997) - The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep Sea Research*, 44 (3-4): 721-740.

Cossa, D., Coquery, M., (2005) - The Mediterranean mercury anomaly, a geochemical or a biological issue. In *The Mediterranean*. Springer Berlin Heidelberg, 177-208.

- Coull B.C., (1988) - Ecology of the marine meiofauna. In: Higgins R.P., Thiel H. (eds.), Introduction to the study of meiofauna. The Smithsonian Institution Press, Washington DC, London (UK), 18-34.
- Coull B.C., (1999) - Role of meiofauna in estuarine soft-bottom habitats. *Austral Ecology*, 24(4): 327-343.
- Coull B.C., Bell S.S., (1979) - Perspectives of meiofaunal ecology. In: Livingston R.J. (ed), Ecological processes in coastal and marine ecosystems. Plenum Publishing Company, New York, 189-216.
- Coull B.C., Chandler G.T., (1992) - Pollution and meiofauna: field, laboratory, and mesocosm studies. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*.
- Danovaro R., (1996) - Detritus-bacteria-meiofauna interactions in a seagrass bed (*Posidonia oceanica*) of the NW Mediterranean. *Marine Biology*, 127(1): 1-13.
- Danovaro R., (2000) - Benthic microbial loop and meiofaunal response to oil-induced disturbance in coastal sediments: a review. *International Journal of Environment and Pollution*, 13(1-6): 380-391.
- Danovaro R., Fabiano M., (1990) - Batteri, pigmenti clorofilliani, lipidi, proteine e carboidrati nel sedimento. Data Reports Istituto Scienze Marine, University of Genova, 32: 1-15.
- Danovaro R., Fabiano M., (1995) - Meiofaunal abundance and distribution in bathyal sediments of the Mediterranean Sea: an overview. *Biologia Marina Mediterranea*, 2: 217-225.
- Danovaro R., Fabiano M., Boyer M., (1994) - Seasonal changes of benthic bacteria in a seagrass bed (*Posidonia oceanica*) of the Ligurian Sea in relation to origin, composition and fate of the sediment organic matter. *Marine Biology*, 119(4): 489-500.
- Danovaro R., Fraschetti S., (2002) - Meiofaunal vertical zonation on rocky-bottoms: comparison with soft-bottom meiofauna. *Marine Ecology Progress Series*, 230: 159-169.
- Danovaro R., Gamb C., (2002) - Biodiversity and trophic structure of nematode assemblages in seagrass systems: evidence for a coupling with changes in food availability. *Marine Biology*, 141(4): 667-677.
- Danovaro R., Gambi C., Luna G. M., Mirto S., (2004) - Sustainable impact of mussel farming in the Adriatic Sea (Mediterranean Sea): evidence from biochemical, microbial and meiofaunal indicators. *Marine pollution bulletin*, 49(4): 325-333.

- Danovaro R., Gambi C., Manini E., Fabiano M., (2000) - Meiofauna response to a dynamic river plume front. *Marine Biology*, 137: 359-370.
- Danovaro R., Gambi C., Mirto S., Sandulli R., Ceccherelli V.U., (2003) - Meiofauna. *Biologia marina mediterranea*, 10.
- Dell'Anno A., Fabiano M., Mei M.L., Danovaro R., (2000) - Enzymatically hydrolysed protein and carbohydrate pools in deep-sea sediments: estimates of the potentially bioavailable fraction and methodological considerations. *Marine Ecology Progress Series*, 196: 15-23.
- Dell'Anno A., Mei M.L., Pusceddu A., Danovaro R., (2002) - Assessing the trophic state and eutrophication of coastal marine systems: a new approach based on the biochemical composition of sediment organic matter. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 611-622.
- Dubois M., Gilles K., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F., (1956) - Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Biochemistry*, 28: 350-356.
- ECON, (2002) - Caratterizzazione ecologica del tracciato di una eventuale condotta sottomarina per lo smaltimento del refluo Solvay.
- ECON, (2002) - Geomorfologia e bionomia bentonica.
- ECON, (2002) - Macrozoobenthos di fondo mobile.
- ECON, (2002) - Oceanografia fisica e chimica.
- ECON, (2002) – Plankton.
- ENVIRON, (2012) - Indagine ambientale sulle acque marine costiere antistanti il sito Solvay di Rosignano.
- ENVIRON, (2012) - Indagini ambientali sull'area marina antistante il sito Solvay di Rosignano.
- Fabiano M., Danovaro R., (1994) - Composition of organic matter in sediments facing a river estuary (Tyrrhenian Sea): relationships with bacteria and microphytobenthic biomass. *Hydrobiologia*, 277: 71-84.
- Fabiano M., Danovaro R., Fraschetti, S., (1995) - A three-year time series of elemental and biochemical composition of organic matter in subtidal sandy sediments of the Ligurian Sea (northwestern Mediterranean). *Continental Shelf Research*, 15: 1453-1469.
- Fabiano M., Pusceddu A., Dell'Anno A., Armeni M., Vanucci S., Lampitt R.S., Wolff G.A., Danovaro R., (2001) - Fluxes of phytopigments and labile organic matter to the deep ocean in the NE Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography*, 50: 89-104.

- Folk R.L., Ward W.C., (1957) - Brazos River bar, a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Research*, 27(1): 3-26.
- Fresi E., Gambi M.C., Focardi S., Bargagli R., Baldi F., Falciai L., (1983) - Benthic community and sediment types: A structural analysis. *Marine Ecology*, 4 (2): 101-121.
- Gambi C., Bianchelli S., Pérez M., Invers O., Ruiz J. M., Danovaro R., (2009) - Biodiversity response to experimental induced hypoxic-anoxic conditions in seagrass sediments. *Biodiversity and conservation*, 18(1): 33.
- Gennaro P., Rende S.F., (2012) - Elemento di Qualità Biologica Macroalghe: Integrazione al Quaderno metodologico ISPRA per il calcolo dello stato ecologico secondo la metodologia CARLIT – ISPRA.
- Gennaro P., Rende S.F., (2012) - Integrazione al Quaderno metodologico per il calcolo dello stato ecologico secondola metodica CARLIT – ISPRA.
- Gerchakov S.M., Hatcher P.G., (1972) - Improved technique for analysis of carbohydrates in sediment. *Limnology and Oceanography*, 17: 938-943.
- Gerlach S.A., (1971) - On the importance of marine meiofauna for benthos communities. *Oecologia*, 6: 176-190.
- Giere O., (2009) - Meiobenthology. The Microscopic Motile Fauna of Aquatic Sediments, second ed. Springer, Berlin.
- GIG (2013) - JRC scientific and technical reports. Water Framework Directive intercalibration technical report, second phase (2008-2011) in draft. JRC European Commission, IES Institute for Environmental and Sustainability.
- Giraud G., (1977) - Essai de classement des herbiers de *Posidonia oceanica* (Linné) Delile. *Botanica Marina, West Germany*, 20 (8): 487-491.
- Gobert S., Sartoretto S., Rico-Raimondino V., Andral B., Chery A., Lejeune P., Boissery P., (2009) - Assessment of the Ecological Status of Mediterranean French coastal waters as required by the Water Framework Directive using the *Posidonia oceanica* Rapid Easy Index: PREI. *Marine Pollution Bulletin*, 58: 1727-1733.
- Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K., (Editors), (1999) - Methods of seawater analysis, Wiley-VCH, Weinheim, 3rd edition.
- Guerrini A., Colangelo M.A., Ceccherelli V.U., (1998) - Recolonization patterns of meiobenthic communities in brackish vegetated and unvegetated habitats after induced hypoxia/anoxia. In

Recruitment, Colonization and Physical-Chemical Forcing in Marine Biological Systems. Springer Netherlands, 73-87.

Hartree E.F., (1972) - Determination of proteins: a modification of the Lowry method that gives a linear photometric response. *Analytical Biochemistry*, 48: 422-427.

Heip C., Vincx M., Vranken G., (1985). The ecology of marine nematodes. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, 23: 399-489.

Hermann P.M.J., Heip C., (1983) - Long-term dynamics of meiobenthic populations. *Oceanologica Acta*, 109-112.

Horvat M., Kotnik J., Logar M., Fajon V., Zvonarić T., Pirrone, N., (2003) - Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea. *Atmospheric environment*, 37: 93-10.

Huys R., Todaro M.A., (1997) - *Meloriastacus ctenidis* gen. et sp. nov.: a primitive interstitial copepod (Harpacticoida, Leptastacidae) from Tuscany. *Italian Journal of Zoology*, 64(2): 181-196.

ISPRA (2012) - Scheda metodologica per il calcolo dello stato ecologico secondo la metodologia PREI.

Krumbein W.C., (1934) - Size frequency distributions of sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 6: 35-47.

La Rosa T., Mirto S., Mazzola A., Danovaro R., (2001) - Differential responses of benthic microbes and meiofauna to fish-farm disturbance in coastal sediments. *Environmental Pollution*, 112(3): 427-434.

Lambertsson L., Nilsson M., (2006) - Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. *Environmental Science & Technology*, 40(6): 1822-1829.

Lorenzen C., Jeffrey J., (1980) - Determination of chlorophyll in seawater. *Technical Paper in Marine Science* (UNESCO), 35: 1-20.

Lund J.W.G., Kipling C., Lecren E.D., (1958) - The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. *Hydrobiologia*, 11: 143-169.

Mangialajo L., Sartoni G., Giovanardi F., (2008). Quaderno Metodologico sull'elemento biologico Macroalghe e sul calcolo dello stato ecologico secondo la metodologia CARLIT – ISPRA.

Mare M.F., (1942) - A Study of a Marine Benthic Community with Special Reference to the Micro-organisms. Research Fellow of Newnham College, Cambridge, 517-554

- Margalef R. (1958) - Information theory in ecology. *International Journal of General Systems*, 3: 36-71.
- Marsh J.B., Wenstein D.B., (1959) - A simple charring method for determination of lipids. *Journal of Lipid Research*, 7: 574-576.
- Mayer L.M., Linda L., Sawyer T., Plante C.J., Jumars P.A., Sel R.L., (1995) - Bioavailable amino acids in sediments: a biomimetic, kinetics based approach. *Limnology and Oceanography*, 40(3): 511-520.
- McIntyre A.D., (1969). Ecology of marine meiobenthos. *Biological Reviews*, 44: 245-290.
- Meinesz A., Boudouresque C.F., Falconetti C., Astier J.M., Bay D., Blanc J.J., Bourcier M., Cinelli F., Cirik., Cristiani G., Di Geronimo I., Giaccone G., Harmelin J.G., Laubier L., Lovric A.Z., Molinier R R., Soyer J., Vamvakas C. (1983) - Normalisation des symboles pour la representation et la cartographie des biocenoses benthiques littorales de mediterranee. *Annales de l'Institut Oceanographique Paris*, 59 (2): 155-172.
- Meinesz A., Laurent R., (1978) - Cartographie et etat de la limite inferieure de l'herbier de *Posidonia oceanica* dans les Alpes Maritimes (France). Campagne Poseidon 1976. *Botanica Marina*, XXI: 513-526.
- Middelburg J.J., Nieuwenhuize J., Van Breugel P., (1999) - Black carbon in marine sediments. *Marine Chemistry*, 65: 245-252.
- Mirto S., Danovaro R., (2004) - Meiofaunal colonisation on artificial substrates: a tool for biomonitoring the environmental quality on coastal marine systems. *Marine Pollution Bulletin*, 48(9): 919-926.
- Mirto S., Danovaro R., Mazzola A., (2000) - Microbial and meiofaunal response to intensive mussel-farm biodeposition in coastal sediments of the western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 40(3): 244-252.
- Mirto S., La Rosa T., Gambi C., Danovaro R., Mazzola A., (2002) - Nematode community response to fish-farm impact in the western Mediterranean. *Environmental Pollution*, 116(2): 203-214.
- Neira C., Sellanes J., Levin L. A., Arntz W.E., (2001) - Meiofaunal distributions on the Peru margin:: relationship to oxygen and organic matter availability. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(11): 2453-2472.
- Peres J.M., Picard J. (1964) - Nouveau manuel de bionomie benthique de la mer Mediterranee. *Extrait du Recueil des Travaux de la Station Marine d'Endoume*, 31 (47): 5-133.

- Pergent G., (1990) - Lepidochronological analysis of the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile: a standardized approach. *Aquatic Botany*, 37: 39-54.
- Pergent G., Pergent-Martini C., (1991) - Leaf renewal cycle and primary production of *Posidonia oceanica* in the bay of Lacco Ameno (Ischia, Italy) using lepidochronological analysis. *Aquatic Botany*, 42: 49-66.
- Pergent-Martini C., Leoni V., Pasqualini V., Ardizzone G.D., Balestri E., Bedini R., Belluscio A., Belsher T., Borg J., Boudouresque C.F., Boumaza S., Bouquegneau J.M., Buia M.C., Calvo S., Cebrian I., Charbonnel E., Cinelli F., Cossu A., Di Maida G., Dural B., Francour P., Gobert S., Lepoint G., Meinesz A., Molenaar H., Mansour H.M., Panajotidis P., Peirano A., Pergent G., Piazza L., Pirrotta M., Relini G., Romero J., Sanchez-Lisazo J.L., Semroud R., Schembri P., Shili A., Tomasello A. & Velimirov B. (2005) - Descriptors of *Posidonia oceanica* meadows: use and application. *Ecological Indicators*, 5: 213-230.
- Pergent-Martini C., Rico-Raimondino V. & Pergent G. (1994) - Primary production of *Posidonia oceanica* in the Mediterranean Basin. *Marine Biology*, 120: 9-15
- Piazza L., Ceccherelli G., La Manna G., Guala I., Cecchi E., Serena F., Bianchi C.N., Morri C., Montefalcone M., (2016) - Differenze tra popolamenti coralligeni lungo un gradiente di pressione antropica. 47° Congresso della Società Italiana di Biologia Marina, Torino 13-17 giugno 2016. Volume pre-print: 177-178.
- Piazza L., Gennaro P., Cecchi E., Serena F., (2015) - Improvement of the Esca index for the evaluation of ecological quality of coralligenous habitats under the European framework directives. *Mediterranean Marine Science*, 16/2: 419-426.
- Pielou E.C., (1966) - The measurement of diversity in different types of biological collections. *Journal of Theoretical Biology*, 13: 131-144.
- Provincia di Livorno (2000) - Carta geologica. Parte continentale. Foglio n. 2.
- Pusceddu A., Sarà G., Armeni M., Fabiano M., Mazzola A., (1999) - Seasonal and spatial changes in the sediment organic matter of a semi-enclosed marine system (W-Mediterranean Sea) *Hydrobiologia*, 397: 59-70.
- Pusceddu A., Bianchelli S., Gambi C., Danovaro R., (2011) - Assessment of benthic trophic status of marine coastal ecosystems: Significance of meiofaunal rare taxa. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93(4): 420-430.
- Pusceddu A., Dell'Anno A., Fabiano M., Danovaro R., (2009) - Quantity and bioavailability of

sediment organic matter as signatures of benthic trophic status. *Marine Ecology Progress Series*, 375: 41-52.

Pusceddu A., Dell'Anno A., Manini E., Fabiano M., Sarà G., Danovaro R., (2003) - Enzymatically hydrolyzable protein and carbohydrate sedimentary pools as indicators of the trophic state of 'detritus sink' systems: a case study in a Mediterranean coastal lagoon. *Estuaries*, 26: 641-650.

Pusceddu A., Gambi C., Manini E., Danovaro R., (2007) - Trophic state, ecosystem efficiency and biodiversity of transitional aquatic ecosystems: analysis of environmental quality based on different benthic indicators. *Chemistry and Ecology*, 23(6): 505-515.

Renzoni A., (1976) - A case of mercury abatement along the Tuscan coast. In: Protection of the Mediterranean Coast. Part I, Third Study Session on Marine Pollution. CIESM, Split, 22-23 October 1976: 95-97.

Rose M., (1933) - Faune de France, copépodes pélagiques. Paris Paul Lechevalier 12, Ruede Tournon.

Shannon C.E., Weaver W., (1949) - The mathematical theory of communication. Urbana, *University Illinois Press*. (VI): 334-337.

Shepard F.P., (1954) - Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Research*, 24: 151-158.

Shirayama Y., (1984) - Vertical distribution of meiobenthos in the sediment profile in bathyal, abyssal and hadal deep sea systems of the Western Pacific. *Oceanologica Acta*, 7: 123-129.

Sintes T., Marba N., Duarte C.M., Kendrick, G.A., (2005) - Nonlinear processes in seagrass colonisation explained by simple clonal growth rules. *Oikos*, 108(1): 165-175.

Socal G., Buttino I., Cabrini M., Mangoni O., Penna A., Totti C., (2010) - Metodologie di studio del plankton marino, ISPRA – Manuali e linee guida.

Tessier E., Donard O.F.X., Universite de Pau et des Pays de l'Adour, Pau(France)., (2004) - Reactivity and transfer of tributyltin and mercury in aquatic environments. *Universite de Pau et de Pays de l'Adour, Pau(France)*. 291 pp

Todaro M.A. (1998). Meiofauna from the Meloria Shoals: Gastrotricha, biodiversity and seasonal dynamics. *Biologia Marina Mediterranea*, 5: 587-590.

Todaro M.A., Kristensen R.M. (1998) - A new species and first report of the genus *Nanaloricus* (Loricifera, Nanaloricida, Nanaloricidae) from the Mediterranean Sea. *Italian Journal of Zoology*,

65(2): 219-226.

Università degli Studi di Pisa, (2014) - Risposta dei sistemi della fascia costiera compresa tra Rosignano Solvay e Vada a cambiamenti ambientali naturali e/o antropici e strategie di mitigazione.

Van Guelpen L., Markle D.F, Duggan D.J, (1982) - An evaluation of accuracy, precision, and speed of several zooplankton subsampling techniques. *Journal du Conseil*, 40: 226-236.

Vanreusel A., Vincx M., Schram D., VanGansbeke D., (1995) - On the vertical distribution of the metazoan meiofauna in shelf break and upper slope habitats of the NE Atlantic. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie*, 80: 313-326.

Warwick R.M., (1984) - Species size distribution in marine benthic communities. *Oecologia* (Berlin), 61: 32-41.

Wentworth C.K., (1922) - A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30: 377-392.

Wetzel M., Weber A., Giere O., (2002) - Re-colonization of anoxic/sulfidic sediments by marine nematodes after experimental removal of macroalgal cover. *Marine Biology*, 141(4): 679-689.

Wetzel M.A., Jensen P., Giere O. (1995) - Oxygen/sulfide regime and nematode fauna associated with *Arenicola marina* burrows: new insights in the thiebios case. *Marine Biology*, 124(2): 301-312.

WoRMS (World Register of Marine Species) - <http://www.marinespecies.org>

Zingone A., Totti C., Sarno D., Cabrini M., Caroppo C., Giacobbe M.G., Luglie A., Nuccio C., Socal G., (2010) - Fitoplancton: metodiche di analisi quali-quantitativa. In: Metodologie di studio del plancton marino, ISPRA – Manuali e linee guida. Socal G., Buttino I., Cabrini M., Mangoni O., Penna A., Totti C. (Editors), 213-237.

Zunini Sertorio T., (1990) - Stima della densità zooplanctonica. In: Metodi nell'ecologia del plancton marino. Innamorati M., Ferrari I., Marino D., Ribera D'Alcalà M. (Editors), Nova Thalassia, 11: 285-288.

## 14. GLOSSARIO

**ARA:** Autorespiratore ad aria

**Balisage:** Tecnica utilizzata per il monitoraggio del limite della prateria di *P. oceanica*, che consiste nel posizionamento dei segnali (corpi morti o paletti) lungo il limite e valutare nel tempo la dinamica della prateria rispetto a tali segnali

**Biocenosi:** gruppo di esseri viventi corrispondente per composizione, numero di specie e di individui, a certe condizioni medie dell'ambiente. Tali esseri viventi sono legati da interdipendenza reciproca attraverso la riproduzione, perpetuano l'occupazione di un'area geografica, chiamata biotopo, di dimensioni variabili, in cui le condizioni ambientali dominanti sono omogenee (Peres & Picard, 1964)

**Climax:** condizioni di equilibrio e stabilità di un ecosistema

**Facies** Una biocenosi può presentare delle “facies” (animali) o associazioni (vegetali), quando si verifica l'esuberanza di una o poche specie in risposta a particolari condizioni.

**Lepidocronologia:** tecnica di datazione retrostimare i tassi annuali di crescita della pianta

**Matte:** intreccio di rizomi morti e radici della *Posidonia oceanica* tra i quali resta intrappolato il sedimento

**Mean size:** dimensione media

**Mussel Watch:** Protocollo di indagine utilizzato per valutare la contaminazione chimica dovuta al rilascio di sostanze in mare, ovvero il bioaccumulo di composti chimici in organismi filtratori, mediante esposizione di esemplari di mitili, prelevati da un sito di controllo e trapiantati per periodi di settimane o mesi

**Patches:** distribuzione a macchie

**Rizoma ortotropo:** rizoma con direzione di crescita verticale

**Rizoma plagiotropo:** rizoma con direzione di crescita obliqua o parallela al substrato

**Sorting:** operazioni di smistamento e identificazione specifica degli organismi campionati. Lo smistamento consiste nel separare gli organismi da identificare per gruppo tassonomico

**Trottoir:** (“marciapiede” in lingua francese), formazioni complesse, sulle quali a volte è possibile anche camminare, costituite da alghe vive e morte o animali con scheletro incrostante