

Progress beyond

Via PEC

Spett.li

Ministero della transizione ecologica Direzione Generale per la Crescita Sostenibile e la Qualità dello Sviluppo

I.S.P.R.A.

FPo - Rosignano, 28 aprile 2021

- Oggetto: Trasmissione del 1° aggiornamento allo studio ambientale finalizzato alla verifica dello stato d salute dell'ambiente marino nell'area influenzata dalle attività dello stabilimento
- Riferim.: D.M. 0000177 del 07/08/2015 e decreti seguenti Gestori SOLVAY CHIMICA ITALIA S.p.A. e INOVYN Produzione Italia S.p.A., Comune di Rosignano Marittimo (LI) – Prescrizione punto 2 del PIC pag.220/256

Con la presente, in ottemperanza alla prescrizione in riferimento, contenuta nel Parere Istruttorio Conclusivo del 26 giugno 2015 a pag.220 di 256, si trasmette il primo aggiornamento allo studio in oggetto.

Distinti saluti.

Il Referente Controlli AIA (dr. Francesco Posar)



Allegati: c.s.d.

Stabilimento: via degli Oliveti, 84 – 54100 - Massa (MS) - Tel. +39 0585 8901 - Fax +39 0585 830046 +39 0585 833424 Uffici: viale Lombardia, 20 – 20021 - Bollate (MI) Tel +39 02 290921 – Fax +39 02 29092576 R.E.A. Milano 814537 PEC: SOLVAY.ROSIGNANO@PEC.IT

solvay.com

SOLVAY CHIMICA ITALIA S.p.A. Società per Azioni a Socio Unico - Soggetta a direzione e coordinamento di Solvay S.A. con sede a Bruxelles, Belgio. Capitale Sociale € 13.322.400 int. vers. C.F. P.I. e Reg. Impr. 00104340492 della Maremma e del Tirreno

Sede legale, amministrativa e stabilimento: via Piave 6, fraz. Rosignano Solvay - 57016 Rosignano Marittimo (LI) Tel +39 0586 721111 – Fax +39 0586 721721 - R.E.A. Livorno 45532 Stabilimento: via Aurelia 247, fraz. Rosignano Solvay, 57016 Rosignano Marittimo (LI) – Tel +39 0586 721146 – Fax +39 0586 721806

MONITORAGGIO DELLO STATO DI SALUTE DELL'AMBIENTE MARINO NELL'AREA ANTISTANTE LO STABILIMENTO SOLVAY DI ROSIGNANO M.MO (LI)



Novembre 2020

Staff IAS-CNR

Responsabilità scientifica

Dott. Simone Mirto Dott. Michele Gristina

Staff tecnico scientifico

Campionamento – Analisi fisico-chimiche

Dott.ssa Francesca Ape Dott. Antonio Bellante Dott.ssa Maria Bonsignore Dott. Fabio D'Agostino Dott. Biagio De Luca Dott.ssa Marianna Del Core Dott.ssa Serena Gherardi Dott.ssa Serena Gherardi Dott.ssa Laura La Gattuta Dott. Marco Martinez Dott.ssa Valeria Montalto Dott.ssa Marianna Musco Dott. Francesco Placenti Dott.ssa Daniela Salvagio Manta Dott. Vincenzo Tancredi Dott.ssa Anna Traina

Elaborazione grafica e statistica dati

Dott.ssa Enza Quinci

Staff tecnico segreteria e logistica

Dott.ssa Maria Luisa Carelli Dott.ssa Evelyn Scicchigno

INDICE

1.	. INTRODUZIONE 4								
	1.1. Cronoprogramma9								
	1.2. Prepa	arazione attività	11						
2.	INDAGIN	I FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA E DEL							
	FITOPLA	NCTON	12						
	2.1. Attiv	ità di campionamento	12						
	2.2. Meto	diche per l'analisi dei parametri fisici e chimici della colonna d'acqua	15						
	2.2.1.	Determinazione delle concentrazioni dei solidi sospesi totali (SST)	15						
	2.2.2.	Determinazione della concentrazione di mercurio nella fase disciolta (DHg)	16						
	2.2.3.	Determinazione delle concentrazioni di metilmercurio (MeHg)	16						
	2.2.4.	Determinazioni delle concentrazioni di P e N totale, nitriti, nitrati, fosfati, sili	icati e						
		ammoniaca)	17						
	2.2.5.	Determinazione indice TRIX	17						
	2.3. Meto	diche per la determinazione quali-quantitativa del fitoplancton	19						
	2.4. Risul	tati delle analisi della colonna d'acqua	22						
	2.4.1.	Parametri chimico-fisici	22						
	2.4.2.	Solidi Sospesi Totali	33						
	2.4.3.	Mercurio in fase disciolta (DHg) e metilmercurio(MeHg)	37						
	2.4.4.	P e N totale, nitriti, nitrati, fosfati, silicati e ammoniaca	42						
	2.4.5.	Indice TRIX	53						
	2.5. Risul	tati fitoplancton	54						
	2.5.1.	Composizione del fitoplancton durante il periodo di studio	54						
	2.5.2.	Indici di diversità	60						
	2.5.3.	Indici biotici	64						
3.	STUDIO D	DELLA RETE TROFICA	66						
	3.1.Attivi	tà di campionamento	67						
	3.1.1.	Campionamento per l'analisi del contenuto di metalli pesanti in pesci, crosta	cei,						
		gasteropodi e cefalopodi	67						
	3.2. Anali	si della concentrazione di Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nei tessuti	69						
	3.2.1.	Determinazione analitica del mercurio	70						
	3.2.2.	Determinazione analitica di As, Cd, Cr, Cu,Ni, Pb e Zn	70						
	3.3. Risul	tati – Rete trofica	72						
4.	VALUTAZ	ZIONE DELLO STATO CHIMICO	76						

4.1. Camj	pionamento	77					
4.2.Analis	si chimiche di sedimenti e acque	80					
4.2.1. Determinazione delle concentrazioni di mercurio totale nei sedimenti							
4.2.2.	Determinazione delle concentrazioni di metalli (As, Cd, Cr _{totale} e Pb) nei sedin	ienti					
		80					
4.2.3.	Determinazione delle concentrazioni di IPA e pesticidi nei sedimenti	81					
4.2.4.	Determinazione delle concentrazioni di policlorobifenili (PCB) nei sedimenti	82					
4.2.5.	Determinazione delle concentrazione di mercurio presente in fase disciolta ne	ei					
	campioni di acqua	83					
4.2.6.	Determinazione delle concentrazioni di As, Cd e Pb presenti in fase disciolta	in					
	acqua	83					
4.2.7.	Determinazione delle concentrazioni di IPA e pesticidi in acqua	84					
4.2.8.	Determinazione delle concentrazioni di Pentaclorofenolo e Alchilfenoli						
	(nonilfenolo, ottilfenolo) in acqua	86					
4.3. Risul	tati – Stato chimico	87					
5. CO	NCLUSIONI	93					
6. BIB	BLIORAFIA	96					

1. INTRODUZIONE

Il seguente documento riporta le attività svolte dall'Istituto per lo Studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità in Ambiente Marino (IAS) del CNR (già IAMC-CNR), nel periodo settembre 2018febbraio 2020, relativamente al "MONITORAGGIO DELLO STATO DI SALUTE DELL'AMBIENTE MARINO NELL'AREA ANTISTANTE LO STABILIMENTO SOLVAY DI ROSIGNANO M.MO (LI)", commissionato dalla Società Solvay Chimica Italia s.p.a." e facente parte del programma di monitoraggio che si prevede di svolgere nel decennio che va dall'anno 2018 all'anno 2028, allo scopo di monitorare lo "Stato Ambientale" dell'area interessata, attraverso la valutazione dello "Stato Ecologico" e dello "Stato Chimico" del tratto di mare antistante lo stabilimento di Rosignano Solvay (Livorno).

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"; <u>2) Il gestore dovrà trasmettere, con cadenza biennale, gli esiti della verifica effettuata sulla base del sistema di monitoraggio nel precedente punto 1.</u>

Il raggiungimento di tali obiettivi prevede lo svolgimento di differenti attività di monitoraggio che comprendono: indagini chimiche in differenti matrici (acqua, sedimento), studio del fitoplancton e studio del bioaccumulo di metalli pesanti lungo la rete trofica.

Le attività di seguito descritte sono state svolte durante le 3 campagne di monitoraggio, effettuate nel biennio 2018 e 2019. Le campagne di monitoraggio estiva ed autunnale sono state effettuate nel corso del 2018, ma successivamente, a causa del blocco amministrativo subito dal CNR a seguito del processo di riorganizzazione dell'IAMC CNR, che è stato trasformato nel nuovo "Istituto per lo studio degli impatti Antropici e Sostenibilità in ambiente marino" (IAS-CNR), non è stato possibile realizzare nel 2019 le ulteriori due campagne, a completamento delle indagini commissionate.

Le campagne invernale e primaverile, sono state quindi inizialmente riprogrammate per il 2020, ma è stato possibile svolgere soltanto il monitoraggio nella stagione invernale, a causa dell'emergenza COVID-19 e delle disposizioni conseguenti che hanno impedito sino all'estate le attività del CNR, non è stato possibile svolgere la prevista campagna primaverile.

Le attività svolte sono state 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 km² e compresa tra le coordinate (WGS84; Fig. 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: 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 tenendo conto dei risultati degli studi pregressi

condotti nella stessa area, ed in particolare dello "STUDIO AMBIENTALE SULLO STATO DI SALUTE DELL'AMBIENTE MARINO NELL'AREA ANTISTANTE LO STABILIMENTO SOLVAY DI ROSIGNANO M.MO (LI)" svolto da IAMC-CNR e concluso nel 2016 (IAMC-CNR, 2017).

Le attività effettuate nel presente studio riguardano diverse matrici (colonna d'acqua, fitoplancton, sedimenti), con numerosi parametri misurati, che sono descritti in dettaglio negli appositi capitoli del documento.

A differenza dello studio svolto nel 2015-2016 dall'IAMC-CNR, nel presente monitoraggio si è deciso di non prendere in esame la componente mesozooplanctonica. Questa scelta è stata fatta sia per la mancanza di variazioni nelle strutture di comunità e abbondanza relativa nel corso degli anni, sia perché lo zooplancton non è considerato un EQB (Elemento di Qualità Biologica) dal D.M. 260/2010.

Tutte le metodiche analitiche utilizzate sia per la fase di campionamento che per tutte le indagini chimiche previste nell'ambito dell'attività, fanno riferimento alla normativa internazionale (EPA) e ai vari protocolli ISPRA per la valutazione degli EQB previsti nel DM 260/2010, in applicazione della D.Lgs 152/06.

Sono state condotte analisi fisico-chimiche della colonna d'acqua e del fitoplancton e dello zooplancton con frequenza bimestrale per un anno (n. 3 campagne di prelievi), a bordo di un'imbarcazione da ricerca, su n. 12 stazioni di campionamento.

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, Ammoniaca, 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 costierio 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, Raphydophyceae ed i Coccolitoforidi.

Sono state condotte analisi finalizzate a quantificare il contenuto di metalli pesanti accumulato nel tessuto di alcune specie di vertebrati e di invertebrati marini edibili e comunemente pescate dalle marinerie locali.

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.

Inoltre per ognuno dei parametri indagati, i dati del presente monitoraggio sono stati confrontati con i valori ottenuti nel precedente studio svolto dall'IAMC–CNR (oggi IAS CNR) nel 2015-2016, e che ha evidenziato il progressivo miglioramento dello stato ambientale della zona indagata (sia per il comparto abiotico che biotico) rispetto al periodo industriale precedente al 1976.

In particolare, lo studio dei record sedimentari ha permesso di verificare l'efficacia dei fenomeni di "seppellimento" degli strati caratterizzati da contaminazione storica, nella zona più costiera, per effetto dell'apporto dei solidi sospesi, immessi dallo scarico dello stabilimento Solvay (Fosso Bianco). Differentemente, di scarso rilievo è risultato l'effetto "seppellimento" nel resto dell'area di studio, maggiormente distante dallo scarico, dove valori di Hg superiori agli Standard di Qualità Ambientale (SQA) sono stati rilevati nei sedimenti superficiali. L'applicazione di modelli idrodinamici e la datazione dei record sedimentari hanno permesso di chiarire come la presenza alte concentrazioni di Hg negli strati superficiali derivi da tali processi di risospensione e trasporto che hanno determinato fenomeni di *mixing* e/o esposizione dei comparti più profondi, caratterizzati da alti tenori in mercurio e relativi alle attività dello stabilimento avvenute tra il 1939 e il 1976. La valutazione dello stato chimico dell'area antistante lo stabilimento ha evidenziato il mancato raggiungimento dello stato "BUONO". Specificatamente, dall'analisi dei parametri chimici si rilevarono superamenti degli SQA per Hg, Ni, esaclorobenzene nella matrice sedimento (tab. 2/A del D. Lgs 172/2015) e di Cd, Ni, Pb nella matrice acqua (tab. 1/A del D. Lgs 172/2015).

Lo studio delle caratteristiche fisico-chimiche delle acque (pH, temperatura, ossigeno disciolto e salinità), ha evidenziato condizioni tipiche delle acque costiere del Mediterraneo occidentale; il particellato nelle acque ha mostrato maggiori concentrazioni nella zona più prossima allo scarico, sebbene i fattori meteoclimatici sono risultati influenzare fortemente la diffusione del materiale in sospensione.

Dal punto di vista trofico le concentrazioni di azoto nitrico e nitroso e di ortofosfati hanno evidenziato condizioni di elevata oligotrofia dell'area. Concentrazioni più elevate di azoto e fosforo sono state rilevate in prossimità dello scarico. La condizione di oligotrofia, è stata 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 in prossimità dello scarico, che viene classificata in stato BUONO.

Anche i risultati dell'analisi quali-quantitativa del fitoplancton hanno permesso 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.

Relativamente al comparto ittico, i tenori di mercurio misurati sono risultati inferiori al limite imposto dalla normativa vigente in materia di prodotti destinati al consumo alimentare (Reg. CE 1881/2006). Sono stati tuttavia osservati superamenti del suddetto limite in alcuni esemplari appartenenti alle specie *Mullus* spp. (triglia), *Scorpaena porcus* (scorfano), *Diplodus* spp. (sarago) e *Torpedo marmorata* (torpedine) prelevati presso l'area costiera compresa tra Rosignano-Vada, anche se valori analoghi, o addirittura superiori, sono stati riscontrati in esemplari prelevati in aree di pesca non influenzati dallo scarico dello stabilimento Solvay.

1.1. CRONOPROGRAMMA

Le attività svolte nell'ambito del contratto di servizio sono sinteticamente riportate nel cronoprogramma di seguito indicato (Tab. 1).

Di seguito sono riportati i dettagli delle attività effettuate:

- campionamento integrale dei sedimenti e delle acque per la valutazione dello stato chimico;
- campionamento delle acque relativamente alle stagioni estate ed autunno 2018 ed inverno 2020;
- analisi dei parametri chimico-fisici della colonna d'acqua nelle stagioni estiva, autunnale ed invernale;
- analisi dei solidi sospesi totali (SST) nei campioni d'acqua prelevati nelle stagioni estiva, autunnale ed invernale;
- analisi delle concentrazioni dei nutrienti, ammoniaca, P e N totali nei campioni di acqua prelevati nelle stagioni estiva, autunnale ed invernale;
- analisi delle concentrazioni di Hg nei campioni di acqua prelevati nelle stagioni estiva autunnale ed invernale;
- analisi delle concentrazioni di MeHg nei campioni di acqua prelevati nelle stagioni estiva autunnale ed invernale;
- analisi dei metalli pesanti, Hg, IPA, pesticidi, fenoli TBT e PCB nei campioni di acqua e sedimento campionati per la valutazione dello stato chimico;
- campionamento ed analisi del fitoplancton nei campioni di acqua prelevati nelle stagioni stagioni estate ed autunno 2018 ed inverno 2020;
- campionamento della rete trofica;
- analisi della concentrazione dei metalli pesanti e Hg nelle specie ittiche campionate.

 Tabella 1: Cronoprogramma delle attività

Attività	Ago	Set	Ott	Nov	Dic	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Sett
	2018	2018	2018	2018	2018	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2020	2020	2020	2020	2020	2020	2020	2020	2020
Acqua e																										
fitoplancton																										
Rete trofica																										
Valutazione																										
Stato chimico																										
Report																										
-																										

1.2 PREPARAZIONE ATTIVITÀ

Per l'opportuno svolgimento delle attività di campionamento, acquisizione ed analisi previste è stata necessaria una fase di organizzazione del personale e di preparazione dei mezzi navali e dei laboratori. In particolare, si è proceduto al reclutamento di specifiche professionalità all'interno del personale IAS, all'allestimento ed *upgrading* dei laboratori a terra e al noleggio di mezzi nautici e relativa strumentazione di campionamento ed acquisizione a mare. Di seguito è sinteticamente riportata la composizione del gruppo di lavoro, i mezzi nautici ed i laboratori impiegati nelle attività svolte durante il periodo settembre 2018 - febbraio 2020 (Tab. 2).

Attività	Mezzo nautico/Laboratorio	Qualifica Personale CNR	N. unità
Campionamento acque,	Mezzo nautico cabinato fornito da SUB SERVICE LIVORNO	Tecnologo	2
fitoplancton, sedimento	SRLS	Ricercatore	6
Campionamento rete trofica	Imbarcazioni da pesca locali	Ricercatore	2
Indagini chimiche	Laboratori di Sedimentologia e Geochimica IAS-CNR di Capo	Ricercatore	2
acqua e sedimento	Granitola e Laboratorio IAS-CNR della sede di Palermo	Tecnologo	1
-		Tecnico	1
Indagini chimiche		Ricercatore	1
rete trofica	Laboratorio di Geochimica IAS-CNR di Capo Granitola	Tecnologo	1
		Tecnico	1
Logistica e Segreteria		Tecnologo	1
Logistica o bogrotoria		Tecnico	4
Relazione intermedia		Tecnologo	2

Tabella 2: Personale, laboratori e mezzi nautici impiegati nello svolgimento
delle attività del primo semestre

2. INDAGINI FISICHE E CHIMICHE DELLA COLONNA D'ACQUA E DEL FITOPLANCTON

2.1 Attività di campionamento

Per le indagini relative alla colonna d'acqua e del fitoplancton sono stati predisposti campionamenti su base stagionale per un totale di tre sessioni di campionamento, a settembre e a novembre 2018 (campionamento estivo ed autunnale) e a febbraio 2020 (campionamento invernale).

I campionamenti sono stati effettuati a bordo di un mezzo nautico cabinato dotato di ecoscandaglio e GPS fornito dalla SUB SERVICE LIVORNO Srls. I campioni di acqua per l'analisi chimico-fisica e lo studio del fitoplancton sono stati prelevati in un totale di 12 stazioni comprese nell'intervallo batimetrico 0-30 m (Tab. 3-5, Fig. 2) ed effettuati con l'ausilio di una bottiglia Niskin (capienza 8 litri; Fig. 3).



Figura 2: Mappa di campionamento delle acque

I parametri fisico-chimici (Temperatura, Salinità, pH, Ossigeno disciolto, e Clorofilla-a) lungo colonna d'acqua sono stati misurati in continuo tramite sonda multiparametrica e fluorimetrica (CTD; Fig. 3).

Tabella 3: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la campagna Solvay di settembre 2018 in ciascuna stazione, ordinate per Lat = latitudine , N; Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; Nut = nutrienti (N-NO2, N-NO3, P-PO4, NH4+); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; DHg= mercurio in fase disciolta; MeHg= metilmercurio; P,N tot= azoto, fosforo totali

Stazione	Lat	Long	Prof	Nut	SST	Fito	DHg	MeHg	P,N tot
C1	43°22.6300'N	10°25.4400'E	10.6	2	3	1	1	1	1
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	9.3	2	3	1	2	2	2
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	9.4	2	3	1	2	2	2
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.7	2	3	1	1	1	1
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	2.3	2	3	1	1	1	1
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	12.9	2	3	1	1	1	1
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	8.3	2	3	1	1	1	1
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.9	2	3	1	1	1	1
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	21.4	2	3	1	1	1	1
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.7	2	3	1	1	1	1
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.8	2	3	1	1	1	1
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	20.3	2	3	1	1	1	1

Tabella 4: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la campagna Solvay di novembre 2018 in ciascuna stazione; Lat = latitudine, N; Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; Nut= nutrienti (N-NO₂, N-NO₃, P-PO₄, NH_4^+); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; DHg= mercurio in fase disciolta; MeHg= metilmercurio; P,N tot= azoto, fosforo totali

Stazione	Lat	Long	Prof	Nut	SST	Fito	DHg	MeHg	P,N tot
C1	43°22.6300' N	10°25.4400' E	10.6	2	3	1	1	1	-
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	9.3	2	3	1	2	2	2
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	9.4	2	3	1	2	2	2
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.7	2	3	1	1	1	1
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	2.3	2	3	1	1	1	-
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	12.9	2	3	1	1	1	1
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	8.3	2	3	1	1	1	-
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.9	2	3	1	1	1	1
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	21.4	2	3	1	1	1	1
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.7	2	3	1	1	1	1
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.8	2	3	1	1	1	-
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	20.3	2	3	1	1	1	1

Tabella 5: Numero di repliche campionate per tipologia di analisi durante la campagna Solvay di Febbraio 2020 in ciascuna stazione; Lat = latitudine, N; Long = longitudine, E; Prof = profondità, metri; Nut= nutrienti (N-NO₂, N-NO₃, P-PO₄, NH_4^+); SST = solidi sospesi totali; Fito = fitoplancton; DHg= mercurio in fase disciolta; MeHg= metilmercurio; P,N tot= azoto, fosforo totali

Stazione	Lat	Long	Prof	Nut	SST	Fito	DHg	MeHg	P,N tot
C1	43°22.6300' N	10°25.4400' E	10.6	2	3	1	1	1	-
N1	43°20.8142'N	10°25.3659'E	9.3	2	3	1	2	2	2
D1	43°22.2293'N	10°25.7452'E	9.4	2	3	1	2	2	2
C2	43°22.3461'N	10°24.9222'E	19.7	2	3	1	1	1	1
B3	43°22.7169'N	10°25.8639'E	2.3	2	3	1	1	1	-
B2	43°22.7747'N	10°25.3378'E	12.9	2	3	1	1	1	1
B1	43°22.7768'N	10°25.6563'E	8.3	2	3	1	1	1	-
A3	43°22.9661'N	10°25.3373'E	13.9	2	3	1	1	1	1
A4	43°23.1515'N	10°24.6144'E	21.4	2	3	1	1	1	1
F1	43°23.4812'N	10°25.0335'E	13.7	2	3	1	1	1	1
A1	43°23.6488'N	10°23.5660'E	29.8	2	3	1	1	1	-
F2	43°23.9037'N	10°24.3301'E	20.3	2	3	1	1	1	1



Figura 3: Bottiglia Niskin

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 nella stazione B3 dove la ridotta batimetria non ha permesso il campionamento delle acque di fondo. In ogni stazione tre repliche sono state considerate per le analisi dei solidi sospesi totali; per quanto concerne i nutrienti i campioni sono stati prelevati in doppia replica in tutte le stazioni, mentre quelli per le analisi di THg, MeHg e N, P totali sono stati duplicati per il 10% del numero di

campioni totali. I campioni sono stati opportunamente filtrati, pretrattati a bordo e conservati (Tab. 6) sino alle analisi in laboratorio. I campioni d'acqua per l'analisi del fitoplancton sono stati prelevati in corrispondenza della sola quota superficiale e immediatamente conservati in bottiglie di vetro scuro da 500 ml con aggiunta di un'aliquota di 3 ml di soluzione di Lugol (1%).

Campione	Volume (ml)	Contenitore	Pretrattamento	Conservazione
HgT disciolto	100	Vetro doppio tappo	Filtrazione (0.45 µm); BrCl (0.5 ml)	Tamb
MeHg	500	Vetro doppio tappo	H ₂ SO ₄ (1ml)	$T = +1-4^{\circ}C$ (buio)
SST	6000	Bidoni	Filtrazione (0.45 µm)	T= -20°C
Nutrienti	15	Falcon		T= -20°C
N, P totali	250	Kartell		T= -20°C
Fitoplancton	500	Bottiglie scure	Lugol (1%)	$T=+4^{\circ}C$

Tabella 6: Pretrattamento e conservazione dei campioni di acqua

2.2 Metodiche per l'analisi dei parametri fisici e chimici della colonna d'acqua

2.2.1 Determinazione delle concentrazioni dei solidi sospesi totali (SST)

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 μ m) precedentemente messi in stufa e pre-pesati (Fig. 4). I filtri ottenuti sono stati quindi conservati ad una temperatura di -20°C e trasferiti presso il laboratorio dell'IAS-CNR della sede di Palermo, dove successivamente sono stati riposti in stufa a 100°C fino a raggiungimento di un peso costante e pesati per ottenere la concentrazione di solidi totali espressa in mg l⁻¹.



Figura 4: Fase di filtrazione del campione a terra

2.2.2 Determinazione della concentrazione di mercurio nella fase disciolta (DHg)

Le fasi di preparazione ed analisi di mercurio in fase disciolta (DHg) sono state effettuate presso i laboratori di biogeochimica dell'IAS-CNR di Capo Granitola. L'analisi è stata eseguita prelevando aliquote di 400 µl dal campione, precedentemente filtrato e stabilizzato (Tab. 6), con una micropipetta di precisione. Il campione è stato posto in apposite navicelle di quarzo ed analizzato in DMA 80 (*Direct Mercury Analyzer*), 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: i) il valore del limite di detenzione (3* σ associata alla lettura dei bianchi = 2.0 ng Γ^1), ii) l'accuratezza (percentuale di recupero degli *spike* = 85 - 115%) e iii) la riproducibilità (media della differenza % tra campioni in doppio = 15%).

2.2.3 Determinazione delle concentrazioni di metilmercurio (MeHg)

Le analisi per la determinazione del MeHg nei campioni d'acqua di mare sono state eseguite presso il dipartimento di Scienze Ambientali dell'Istituto Jožef Stefan" di Ljubljana (Slovenia) mediante procedura di estrazione con solvente, etilazione isoterma e rilevazione in GC/CVAFS. Circa 70 ml di campione d'acqua sono stati pesati direttamente in una bottiglia in vetro con tappo a vite da 125 ml. Dopo l'aggiunta di HCl (5 ml) e di CH₂Cl₂ (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 CH₂Cl₂. La fase organica è stata poi fatta evaporare in un bagnetto d'acqua a T = 80°C. Per assicurarsi di rimuovere tutto il CH₂Cl₂ i campioni sono stati purificati con un flusso di N₂ 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 µl di NaBEt₄ (1%) i campioni sono stati posti nell'autocampionatore del MERX-Brooks Rand. Il metilmercurio etilato come "etilmetilmercurio" è stato flussato in una trappola Tenax e decomposto termicamente (T = 180° C) in una colonna CG isoterma. Le specie di mercurio sono state convertite in mercurio elementare (Hg₀) per pirolisi (T = 600° C) e misurate mediante CVAFS.

2.2.4 Determinazioni delle concentrazioni di P e N totale, nitriti, nitrati, fosfati, silicati e ammoniaca

Le analisi di N e P totali sono state effettuate presso i laboratori Dr. AITA & ASSOCIATED INSPECTORS-ITALIA S.r.l. (accreditati Accredia n. 0487 Rev. 3). Per 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.

Le concentrazioni di nutrienti disciolti, sono state invece determinate presso i laboratori dell'IAS-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 nitrato+nitrito, nitrito e silicati. 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.

2.2.5. Determinazione indice TRIX

L'indice TRIX, individuato dal D.Lgs. 152/99, è un indice trofico e del livello di produttività utilizzato per definire lo stato di qualità delle acque marino-costiere. Il suo valore numerico è dato da una combinazione di quattro variabili applicando la seguente formula:

Indice Trofico TRIX = (Log(Chla x |OD%| x N x P) + 1.5) / 1.2

dove,

Chl-a = concentrazione di clorofilla-a espressa in mg/m^3

OD% = concentrazione di ossigeno disciolto espresso in percentuale

N =concentrazione di azoto inorganico disciolto (N-NO₂, N-NO₃, N-NH₄⁺)

P = concentrazione di fosforo totale espresso in mg/l

Per il calcolo dell'indice, in questo studio sono state 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 (*i.e.* 0.01 mg/l e 0.03 mg/l rispettivamente per P e N totale). I valori di TRIX sono quindi stati associati ad una delle 4 fasce di giudizio (ELEVATO, BUONO, MEDIOCRE, SCADENTE), alle quali corrispondono 4 diverse classi di qualità rispetto alle condizioni di trofia e quindi, allo stato ambientale dell'ambiente marino costiero.

2.3 Metodiche per la 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 usato e prevede l'osservazione e il conteggio delle cellule fitoplanctoniche al microscopio invertito. Per la sedimentazione sono state utilizzate camere cilindriche combinate, che consistono in un cilindro di sedimentazione di capacita di 25 o 50 ml accoppiato con una camera di base di volume 3 ml, avente un fondo di vetro di spessore pari a quello di un vetrino.

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 1×104 e 3×104. 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 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 comporta un'attesa di 12 h per camere da 25 ml e di 24 h per camere da 50 ml per la sedimentazione. 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 nella maggior parte dei casi. Tale errore corrisponde ad una dimensione campionaria pari a 200-400 individui (Fig. 5).



Dimensione del campione

Figura 5: Stima dell'errore relativo

Il conteggio è effettuato con diversi approcci ed ingrandimenti, in funzione della dimensione degli organismi da analizzare (maggior dettaglio d'immagine) e secondariamente dei tempi di osservazione da parte dell'operatore. Il conteggio delle cellule delle due principali classi fitoplanctoniche, Bacillariophyceae e Dinophyceae, le cui specie sono di media grandezza, è effettuato con un ingrandimento complessivo di 200x, che fornisce un ottimo dettaglio della morfologia degli individui e brevi tempi di conteggio. Il metodo applicato è quello della conta di ¹/₂ camera, se corrispondente ad un numero di individui non inferiore a 200, rapportata poi all'intera camera.

Il conteggio delle specie rare è eseguito sull'intera camera, utilizzando un ingrandimento complessivo di 100x.

Infine, il conteggio dei piccoli flagellati, classificati come "altro fitoplancton" è eseguito per campi casuali: il metodo prevede il conteggio delle cellule su un certo numero di aree 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:

$C = N \times fattore \times 1000 / v$

dove,

C = concentrazione fitoplanctonica espressa come cell l⁻¹,

N = numero di cellule contate

v = volume del campione sedimentato (ml)

fattore = rapporto fra area totale della camera e area esplorata: nel caso del conteggio della mezza camera il fattore corrisponderà a "2" (camera intera 1/area esplorata 0,5); nel caso del conteggio dei campi casuali il fattore viene calcolato come segue:

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

dove,

r = raggio della camera di sedimentazione (mm)

a = area del campo visivo (mm²)

c = numero di campi osservati.

2.4 Risultati delle analisi della colonna d'acqua

2.4.1 Parametri chimico-fisici

Durante la campagna effettuata a settembre 2018 i valori di pH misurati variano in media tra 8.03 e 8.19 per tutte le stazioni considerate. Una eccezione era rappresentata dal sito F1, situato a nord dello scarico dove si registrava in prossimità della superficie una riduzione del pH fino a raggiungere un valore pari a 7.89 e in corrispondenza dello scarico (ovvero B3) dove si registravano valori mediamente più alti e compresi tra 8.11 e 8.34 (Fig. 6). Per quanto concerne invece i dati di pH raccolti a novembre 2018 e a Febbraio 2020, i valori mostravano mediamente una riduzione nei primi metri della colonna d'acqua. In particolare durante la sessione autunnale, i valori variavano tra 7.67 (B2) e 7.95 (F1) ad eccezione delle stazioni C1 e C2 dove lungo tutta la colonna il pH si manteneva sempre al di sopra di 8.0 unità e la stazione D1 dove la colonna d'acqua risultava lievemente più acida con valori – registrati su un gradiente superficie fondo – compresi tra 7.21 e 7.06 (Fig. 7). Durante il campionamento invernale - ad esclusione dei primi metri di profondità - invece i valori si mantenevano mediamente intorno alle 8.0 unità in tutte le stazioni investigate tranne che nelle stazioni F2 ed A1 dove si registravano valori di pH mediamente più bassi con un minimo di rispettivamente di 6.71 e 7.22 (Fig. 8).



Figura 6: Profili di pH registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della campagna Solvay settembre 2018



Figura 7: Profili di pH registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della campagna Solvay novembre 2018



Figura 8: Profili di pH registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della campagna Solvay febbraio 2020

Da un punto di vista termico, la temperatura registrata in acqua a settembre 2018 era mediamente più elevata rispetto a quella registrata nei mesi di novembre 2018 e febbraio 2020 nelle diverse stazioni, sebbene i valori non mostravano differenze significative tra i siti investigati in ciascuna stagione. In particolare come mostrato in Figura 9, le temperature registrate nel mese di settembre risultavano sempre comprese tra 24°C e 26°C ad esclusione della stazione A1 dove a partire dalla batimetrica dei -20m si registrava una riduzione della temperatura fino a raggiungere 20°C in prossimità del fondo. Durante la seconda campagna (novembre) invece le temperature si mantenevano pressoché invariate tra le stazioni con valori medi compresi tra 17°C e 18°C, tranne che nella stazione situata più a sud (ovvero N1), che risultava mediamente più fredda con temperature già al di sotto dei 16°C in corrispondenza delle quote più profonde (*i.e.* ~ -10m; Fig. 10). Infine come si evince dalla Figura 11, durante la campagna invernale le temperature erano mediamente comprese tra 12°C e 14°C; l'unica eccezione è rappresentata dalla stazione meno profonda e immediatamente di fronte lo scarico (B3), dove il range di temperatura variava da un minimo di 10.3°C in superficie ad un massimo di 16.6°C registrati ad una profondità < -3m.

Per quanto concerne i profili di ossigeno disciolto (DO), le concentrazioni misurate durante la prima campagna erano molto simili in 10 dei 12 siti investigati, con valori medi pari a 6.39 ± 0.05 mg l⁻¹ (N1) e 6.91 ± 0.09 mg l⁻¹ (B1), mentre per quanto concerne le stazioni a sud del sito di scarico quali D1 e C1, le concentrazioni oscillavano rispettivamente tra 6.11 ± 0.01 mg l⁻¹ e 6.13 ± 0.01 mg l⁻¹ (Fig. 12). Come mostrato nelle figure 13 e 14, durante le sessioni di campionamento autunnale ed invernale, i tenori di DO erano mediamente più elevati con concentrazioni superficiali approssimativamente pari a 7.8 - 8.0 mg l⁻¹ registrati durante la campagna di novembre 2018 (Fig. 13) e con valori mediamente al di sopra degli 8.0 mg l⁻¹registrati in superfici durante la campagna di febbraio 2020, ad esclusione della stazione A1 dove le concentrazioni lungo tutta la colonna d'acqua erano pari a 7.80 ± 0.20 mg l⁻¹ (Fig. 14).



Figura 9: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della campagna Solvay settembre 2018



Figura 10: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della campagna Solvay novembre 2018



Figura 11: Profili di temperatura registrati in continuo nella colonna d'acqua in corrispondenza delle stazioni di prelievo della campagna Solvay febbraio 2020



Figura 12: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay settembre 2018



Figura 13: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay novembre 2018



Figura 14: Concentrazioni di ossigeno disciolto registrati nelle stazioni della campagna Solvay febbraio 2020

Le acque antistanti lo stabilimento hanno mostrato valori di salinità tipiche di acque marine e compresi tra 37.85 e 38.25 PSU a settembre (Fig. 15) ,tra 37.44 e 37.60 PSU a novembre 2018 (Fig 16) e tra 36.88 e 39.22 PSU a febbraio 2020 (Fig. 17); tuttavia durante le sessioni autunnale e invernale in corrispondenza dello scarico (*i.e.* B3) le acque ricadevano nella classificazione di iperaline con valori oltre i 40 PSU (Figs. 16-17).



Figura 15: Profili di salinità registrati nelle stazioni della campagna Solvay settembre 2018



Figura 16: Profili di salinità registrati nelle stazioni della campagna Solvay novembre 2018



Figura 17: Profili di salinità registrati nelle stazioni della campagna Solvay febbraio 2020

Infine, per quanto concerne il parametro clorofilla, le concentrazioni medie misurate in colonna d'acqua oscillavano tra $0.57\pm 0.10 \ \mu g \ \Gamma^1$ (B2) e $1.26\pm 0.68 \ \mu g \ \Gamma^1$ (A1) a settembre e tra $0.67\pm 0.15 \ \mu g \ \Gamma^1$ (N1) e $2.97\pm 1.79 \ \mu g \ \Gamma^1$ (A1) a novembre. A differenza di quanto evidenziato per gli altri parametri fisici, le concentrazioni di clorofilla non si distribuivano uniformemente lungo la colonna d'acqua e come mostrato nelle Figure 18 e 19 l'andamento osservato nei siti ha evidenziato un incremento significativo delle concentrazioni in corrispondenza delle quote più profonde, raggiungendo un picco massimo pari a 2.14 $\mu g \ \Gamma^1$ a settembre nel sito A1 (Fig. 18) e $3.72 \ \mu g \ \Gamma^1$ ancora una volta in corrispondenza del sito B3 (Fig. 19). Come si evince in Figura 20 lo stesso pattern è risultato dal monitoraggio effettuato durante la sessione invernale di Febbraio 2020, sebbene le concentrazioni di Chl-a superficiali erano mediamente più basse delle precedenti stagioni (estiva e autunnale 2018). Ancora una volta le maggiori variazioni interessano il sito prospiciente lo scarico (B3) con un range di variazione lungo la colonna d'acqua compreso tra 0.07 e 4.0 $\mu g \ \Gamma^1$ e le stazioni B1 e F1 dove si assiste ad un incremento delle concentrazioni in prossimità delle basse profondità (Fig. 20).



Figura 18: Profili di clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay settembre 2018



Figura 19: Profili di clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay novembre 2018



Figura 20: Profili di clorofilla-a registrati nelle stazioni della campagna Solvay febbraio 2020

Da un primo confronto con dati pregressi (raccolti dal CNR nel biennio 2015-16), i valori di pH sono risultati maggiori nel 2016 rispetto al 2018 per tutte le stagioni considerate e con valori quasi sempre al di sopra delle 8.0 unità, ad eccezione della stazione A1 - campionata durante la sessione di Febbraio 2016 - dove i valori di pH lungo il profilo verticale variavano da un minimo di 7.65 e un massimo di 7.83 unità.

Per quanto concerne i profili di temperatura, non si assiste a variazioni significative della temperatura durante le sessioni di campionamento invernale (effettuate rispettivamente a Febbraio 2016 e Febbraio 2020) con valori medi approssimativamente intorno ai 13°C. Al contrario, confrontando i valori registrati durante le sessioni di Settembre e Novembre 2018 con quelli raccolti durante le campagne di Agosto 2016 ed inizio Dicembre 2015, si evince un lieve incremento delle temperature medie con variazioni di circa +1°C nel caso delle sessioni di campionamento autunnale e di +2-3°C rispetto alle medie termiche riportate dal piano di monitoraggio condotto nell'estate 2016.

Analogamente a quanto evinto dai dati di temperatura anche i profili di DO registrati durante le sessioni di campionamento autunnali ed invernali del 2016 e del 2020 mostravano valori raffrontabili, con range di concentrazioni leggermente più basse registrate nelle campagne di monitoraggio di Dicembre 2015 e Febbraio 2016; durante il periodo estivo invece si è assistito ad una riduzione significativa delle concentrazioni di ossigeno disponibile in colonna d'acqua con valori registrati raramente oltre i 7.0 mg l⁻¹.

Infine dalle indagini condotte sulla colonna d'acqua i risultati hanno mostrato che sia la salinità che la concentrazione di clorofilla hanno mediamente subito un incremento rispetto ai valori riportati per le medesime stagioni nel piano di monitoraggio antecedente il presente.

2.4.2 Solidi Sospesi Totali

L'andamento relativo alle concentrazioni di solidi sospesi totali è risultato differente tra le due stagioni considerate. In particolare come mostrato nelle Figure 21 e 22 i solidi sospesi totali mostravano concentrazioni maggiori in prossimità dello scarico e dei siti limitrofi, siano essi situati a sud o a nord dello stesso, con valori uguali o maggiori di 20 mg l⁻¹. Le uniche eccezioni sono rappresentate infatti dalle concentrazioni misurate nei siti F2, A4, B2 e C2 (entrambe le quote; Fig. 21a,b) e alla quota profonda del sito N1, dove i valori erano di un ordine di grandezza inferiore (Fig. 21b). Al contrario durante la seconda campagna, complici probabilmente le condizioni meteorologiche del periodo, è stato evidenziato un andamento più omogeneo tra i siti considerati con valori medi che oscillavano tra 1.81 ± 0.13 mg l⁻¹ e 7.67 ± 0.22 mg l⁻¹ (corrispondenti alle quote superficiali delle stazioni A3 e B2; Fig. 22a) e tra 2.56 \pm 0.25 mg l⁻¹ e 8.40 \pm 2.83 mg l⁻¹ (corrispondenti alle quote profonde delle stazioni A4 e B2; Fig. 22b), ad eccezione del sito B3, dove si evince un importante effetto dello scarico evidenziato da un incremento significativo delle concentrazioni (*i.e.* 22.99 \pm 2.46 mg l⁻¹; Fig. 22a e Fig. 24). Per quanto concerne invece le analisi condotte sui campioni prelevati a febbraio 2020, i risultati mostravano concentrazioni superficiali mediamente più basse nelle stazioni più lontane con valori inferiori a 20 mg Γ^1 rispetto ai siti antistanti la costa (Fig. 23a), mentre per quanto riguarda le indagini alle quote più profonde, i solidi sospesi totali non mostravano pattern evidenti con concentrazioni comprese tra 10.06 ± 2.86 mg l⁻¹ (A3) e 37.41 ± 3.19 mg l⁻¹ (F2) entrambi situati a nord rispetto lo scarico (Fig. 23b e Fig. 2).

Durante il campionamento dei SST a Febbraio 2020, i risultati hanno mostrato un incremento medio delle concentrazioni in entrambe le quote di prelievo dove i valori medi sono risultati fino a 2-3 volte superiori alle concentrazioni misurate nel medesimo mese dell'anno 2016. Le maggiori variazioni sembravano concentrarsi nelle quote più profonde delle stazioni situate a nord dello scarico, possibilmente a seguito di un elevata risospensione dovuta alle condizioni meteo-marine del periodo invernale; infatti non si osservano particolari differenze tra le concentrazioni rinvenute durante le sessioni di campionamento estive dei due programmi di monitoraggio (*i.e.* Studio ambientale SOLVAY 2015-2017 e questo studio). Infine, nei mesi autunnali si evidenzia un pattern analogo dei risultati ottenuti, con concentrazioni superficiali di SST maggiori in corrispondenza del sito prospiciente lo scarico (corrispondente alla stazione B1 nel Dicembre 2015 e B3 nel Novembre 2018).





Figura 21: Solidi sospesi totali (SST, mg l^{-1}) misurati nelle stazioni della campagna Solvay settembre 2018 a) superficie, b) fondo






Figura 22: Solidi Sospesi Totali (SST, mg l^{-1}) misurati nelle stazioni della campagna Solvay novembre 2018 a) superficie, b) fondo

b





Figura 23: Solidi Sospesi Totali (SST, mg l^{-1}) misurati nelle stazioni della campagna Solvay febbraio 2020 a) superficie, b) fondo

a)

b)



Figura 24: Stabilimento Solvay in prossimità del sito B3 (corrispondente al punto di scarico)

2.4.3 Mercurio in fase disciolta (DHg) e metilmercurio (MeHg)

Le concentrazioni di mercurio presente in fase disciolta (DHg) e di metilmercurio (MeHg) misurate nei campioni prelevati nella stagione estiva (settembre) ed autunnale (novembre) del 2018 e nella stagione invernale (febbraio) del 2020 sono riportati in Tabella 6.

I risultati relativi alle concentrazioni di DHg misurate nei campioni prelevati a settembre 2018 oscillano tra valori inferiori al limite di rilevabilità (dl= 0.01 μ g l⁻¹) e 0.04 μ g l⁻¹. I livelli più elevati (0.03-0.04 μ g l⁻¹) sono stati rilevati in corrispondenza della stazione F1. Tutte le concentrazioni misurate sono risultate al di sotto del valore soglia indicato dal D.Lgs 172/2015 (SQA-CMA= 0.07 μ g l⁻¹; Tab. 7). Le concentrazioni misurate a novembre 2018 non risultarono essere significativamente differenti da quelle della stagione estiva, ad eccezione dei valori relativi alla quota di fondo della stazione C2 (0.07 μ g l⁻¹) e a quella superficiale della stazione N1 (0.14 μ g l⁻¹), dove le concentrazioni risultarono rispettivamente, uguali e superiori al valore soglia.

Le concentrazioni di DHg misurate nei campioni prelevati a febbraio 2020 oscillano tra valori inferiori al limite di rilevabilità (dl= 0.01 μ g l⁻¹) e 0.05 μ g l⁻¹; quest'ultimo è stato rilevato in corrispondenza della quota profonda della stazione C2 (Tab. 7). Tutte le concentrazioni misurate

sono risultate al di sotto del valore soglia indicato dal D.Lgs 172/2015 (SQA-CMA= 0.07 μ g l⁻¹; Tab. 7).

Non è stato possibile paragonare tali dati con quelli pregressi, rilevati nel periodo dicembre 2015 - gennaio 2017 (IAMC, 2017), in quanto questi ultimi si riferiscono alla concentrazione del mercurio totale presente in acqua (fase disciolta + particolato in sospensione). Le concentrazioni di mercurio misurate nei campioni superficiali prelevati in corrispondenza della stazione denominata B1, corrispondente al sito di Rosignano Lillatro, risultano inferiori alla media dei valori riportati da ARPAT per il periodo di monitoraggio 2011-2015 ($0.03 \pm 0.003 \ \mu g \ \Gamma^1$; Tab. 8).

Tabella 7: Concentrazioni di mercurio in fase disciolta e metilmercurio misurate nelle acque prelevate nell'area nelle stagioni estiva (settembre 2018) ed autunnale (novembre 2018); Sup: campione superficiale, prelevato a ca. 1 m di profondità dalla superficie, Fondo: campione profondo, prelevato a ca. 1 m sopra il fondale marino. SQA=Standard Qualità Ambientale, D.lgs 172/2015; dl=detection limit strumentale

		set	-18		nov-18				feb-20			
Stazione	MeH	lg, pg l ⁻¹	DH	g, μg Ι ⁻¹	MeHg	g, pg l ⁻¹	DH	g, μg Γ ¹	MeH	g, pg l ⁻¹	DHg	g, μg Γ ¹
	Sup	Fondo	Sup	Fondo	Sup	Fondo	Sup	Fondo	Sup	Fondo	Sup	Fondo
A1	0.76	8.18	0.03	0.02	7.91	19.2	0.02	0.02	5.23	3.48	0.01	0.01
A4	1.77	0.88	0.02	0.01	27.2	32.9	0.02	0.03	11.69	0.76	0.03	0.02
C2	8.83	9.68	<dl< th=""><th><dl< th=""><th>3.98</th><th>16.9</th><th>0.03</th><th>0.07</th><th>6.44</th><th>5.06</th><th>0.03</th><th>0.05</th></dl<></th></dl<>	<dl< th=""><th>3.98</th><th>16.9</th><th>0.03</th><th>0.07</th><th>6.44</th><th>5.06</th><th>0.03</th><th>0.05</th></dl<>	3.98	16.9	0.03	0.07	6.44	5.06	0.03	0.05
B2	4.08	10.8	0.02	0.02	15.4	11.9	<dl< th=""><th>0.02</th><th>10.4</th><th></th><th>0.01</th><th>0.02</th></dl<>	0.02	10.4		0.01	0.02
F2	4.48	8.63	0.02	0.02	5.25	13.3	0.01	0.03	9.60	26.4	<dl< th=""><th><dl< th=""></dl<></th></dl<>	<dl< th=""></dl<>
F1	2.38	2.79	0.03	0.04	12.1	12.03	0.02	0.04	10.0	5.34	<dl< th=""><th><dl< th=""></dl<></th></dl<>	<dl< th=""></dl<>
A3	<dl< th=""><th>8.59</th><th>0.02</th><th>0.01</th><th>54.7</th><th>23.3</th><th>0.02</th><th>0.04</th><th>18.4</th><th>3.90</th><th><dl< th=""><th>0.00</th></dl<></th></dl<>	8.59	0.02	0.01	54.7	23.3	0.02	0.04	18.4	3.90	<dl< th=""><th>0.00</th></dl<>	0.00
B1	4.57	3.93	0.02	0.03	10.4	59.6	0.02	0.03	16.5	6.01	0.01	0.02
C1	0.9	2.42	0.03	0.02	18.6	14.4	0.03	0.03	3.50	5.97	0.01	0.02
B3	1.88		0.02		13.1		0.02		6.86		0.03	0.00
D1	8.18	8.28	0.02	0.01	16.1	20.8	0.02	0.02	7.84	7.00	0.01	<dl< th=""></dl<>
N1	7.48	4.13	0.03	0.02	21.4	nd	0.14	0.02	3.29	5.27	<dl< th=""><th><dl< th=""></dl<></th></dl<>	<dl< th=""></dl<>
SQA			(0.07			(0.07			6	0.07
dl		0.1	(0.01	0	. 1	(0.01	().1	(0.01

Rosignano Lillatro										
Periodo di riferimento	Hg ($\mu g l^1$)	Rif.								
Settembre 2018	0.03	Questo studio								
2015	0.01	ARPAT 2016								
2014	0.02	ARPAT 2016								
2013	0.08	ARPAT 2014								
2012	0.03	ARPAT 2016								
2011	0.01	ARPAT 2016								
2010	0.85	ARPAT 2014								

Tabella 8: Concentrazioni di mercurio rilevate nei campioni di acque superficiali della stazione di monitoraggio Rosignano-Lillatro; i dati ARPAT sono relativi alla media stagionale

Le concentrazioni di MeHg rilevate nei campioni di acqua prelevati nella stagione estiva del 2018 variavano tra un valore inferiore al limite di rilevabilità ($dl = 0.10 \text{ pg } l^{-1}$) e 10.8 pg l^{-1} (Tab. 7; Fig. 25), risultando del tutto paragonabili ai livelli rilevati negli studi pregressi ($range = \langle dl - 12.0 pg l^{-1}$; IAMC, 2017) durante la stagione estiva (agosto 2016; Fig. 26). I livelli più alti sono stati trovati nelle stazioni C2, D1 e nei campioni profondi delle stazioni A1, B2, F2, A3 (8.16-10.8 pg 1⁻¹; Tab. 7). I tenori misurati nelle acque di fondo (media= $5.70 \pm 3.71 \text{ pg } 1^{-1}$) sono risultati mediamente superiori a quelli delle acque superficiali (media= 3.78 ± 3.02 pg 1⁻¹; Tab. 7, Fig. 25). Nella stagione autunnale (novembre 2018) le concentrazioni di MeHg variano da 5.25 a 59.6 pg l⁻¹, risultando sino ad un ordine di grandezza superiore ai valori misurati durante la stagione estiva (Tab. 7; Fig. 26). Il valore più elevato (59.6 pg l^{-1}) si è registrato alla quota di fondo della stazione B1, di fronte allo scarico industriale dello stabilimento Solvay (Tab. 6; Fig. 2). Alte concentrazioni sono state rilevate anche nelle stazioni A3 (54.7 pg l^{-1} in superficie, 23.3 pg l^{-1} al fondo) e A4 (27.2 pg l^{-1} in superficie e 32.9 pg l⁻¹ al fondo), situate nell'area a nord-ovest del suddetto scarico (Tab. 7; Fig. 2). I valori misurati in questa stagione risultano più elevati rispetto alle caratterizzazioni precedenti e paragonabili solo ai tenori rilevati a febbraio 2016 (Fig. 26). Anche in questo caso le concentrazioni di MeHg nelle acque di fondo (media = $22.4 \pm 14.5 \text{ pg } \Gamma^1$) sono mediamente superiori a quelle delle acque superficiali (media = $17.2 \pm 13.6 \text{ pg l}^{-1}$; Tab. 7, Fig. 25).

Le concentrazioni di MeHg misurate a febbraio 2020 sono comprese tra 0.76 e 18.4 pg l⁻¹ con un valore medio di 8.13 ± 5.86 pg l⁻¹, risultando perfettamente in linea coi valori medi misurati nelle precedenti caratterizzazioni (8.14±6.35 pg l⁻¹; IAMC, 2017). Contrariamente a quanto precedentemente osservato, le concentrazioni misurate in superficie (media= 9.15 ± 4.71 pg l⁻¹) sono risultate paragonabili con quelle rilevate alle quote profonde (6.92 ± 7.06 pg l⁻¹; Tab. 7, Fig. 25).

In linea generale, ad eccezione dell'alto valore (59.6 pg l^{-1}) registrato a novembre 2018 nella stazione B1, i dati ottenuti risultano simili a quelli riportati negli studi pregressi condotti nell'areastudio (IAMC-CNR 2015-2017), e rientrano nei range di variazione riportati in letteratura per altre aree del Mar Mediterraneo (4-92 pg l^{-1} ; Tab. 9).

 Tabella 9: Concentrazioni di metilmercurio riportate da studi pregressi per l'area studio e per altre aree del Mar Mediterraneo

Area	MeHg (pg l-1)	Riferimento
Rosignano-Solvay	<d.147.1< td=""><td>IAMC-CNR (2015-2017)</td></d.147.1<>	IAMC-CNR (2015-2017)
	4.01-58.2	Cossa et al., 1997
Mar Mediterraneo	38.1-78.2	Horvat et al., 2003
	20.1-92.3	Tessier et. al., 2004







Figura 25: Concentrazioni del metilmercurio nelle acque campionate al fondo ed in superficie nelle stagioni estiva (in alto), autunnale (in centro), inverno (in basso)



Figura 26: Box plot delle concentrazioni di metilmercurio nell'ambito delle diverse campagne sperimentali

2.4.4. P e N totale, nitriti, nitrati, fosfati, silicati e ammoniaca

Le analisi di N e P totale hanno mostrato concentrazioni prevalentemente al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento sia per quanto concerne N che P, in particolare nella campagna di settembre. Infatti come si evince dalla Tab. 10 soltanto tre stazioni mostravano concentrazioni di N superiori a 0.03 mg l⁻¹, ovvero C1, B1 e N1; invece le concentrazioni maggiori di fosforo sono state misurate in corrispondenza delle quote superficiali di diverse stazioni e nelle quote più profonde delle stazioni C1, D1 e N1. Durante i prelievi effettuati nella seconda campagna invece si assiste ad un incremento delle concentrazioni medie di entrambi i nutrienti con valori compresi tra 0.20 e 6.89 mg l⁻¹ di N e un range di P compreso tra 13 e 28.6 μ g l⁻¹ in prossimità delle quote superficiali e 12.6 e 56.0 μ g l⁻¹ in prossimità di quelle profonde.

Le analisi chimiche di nitrito, nitrato, fosfato, silicato e ammoniaca, effettuate su campioni di acqua di mare prelevati sia in superficie che sul fondo hanno evidenziato una forte oligotrofia del sistema marino nell'area di studio, in relazione a entrambi i periodi di campionamento (settembre 2018, Tab. 11, Fig. 27a,b; novembre 2018, Tab. 12, Fig. 28 a,b).

		set-1	8			nov-1	8		feb-20			
Staz	N, mg l ⁻¹		P, μg l ⁻¹		N, mg l ⁻¹		Ρ, μ	ıg l ⁻¹ N,		ng l ⁻¹ P, j		g l ⁻¹
	Sup	Fon	Sup	Fon	Sup	Fon	Sup	Fon	Sup	Fon	Sup	Fon
C1	< 0.03	< 0.03	< 10	25.8	< 0.03	1.4	< 10	20.4	< 0.03	< 0.03	< 10	20.3
D1	< 0.03	< 0.03	16.2	61.1	< 0.03	< 0.03	< 10	53.5	< 0.03	< 0.03	21.9	16.6
C2	0.22	< 0.03	< 10	< 10	< 0.03	< 0.03	< 10	20.1	< 0.03	< 0.03	< 10	< 10
B2	< 0.03	< 0.03	< 10	< 10	2.89	6.39	22.1	12.9	< 0.03	< 0.03	27.4	18.2
B3	< 0.03		< 10		2.69		15.2		< 0.03	< 0.03	18	
B1	4.06	0.08	31.2	< 10	0.2	< 0.03	13	27.9	< 0.03	< 0.03	< 10	< 10
A3	0.14	< 0.03	27.3	< 10	< 0.03	< 0.03	< 10	54.7	< 0.03	< 0.03	< 10	14.9
A4	< 0.03	< 0.03	37	< 10	< 0.03	0.98	28.6	12.6	< 0.03	< 0.03	< 10	< 10
F1	< 0.03	< 0.03	< 10	< 10	1.23	< 0.03	24.8	56	< 0.03	< 0.03	< 10	< 10
A1	< 0.03	< 0.03	< 10	< 10	< 0.03	3	22.5	26.5	< 0.03	< 0.03	< 10	10.4
F2	< 0.03	< 0.03	13.1	< 10	< 0.03	< 0.03	< 10	13.8	< 0.03	< 0.03	< 10	13.4
N1	< 0.03	0.2	< 10	11.9	< 0.03	< 0.03	10.9	< 10	< 0.03	< 0.03	12.7	13.8

Tabella 10: Concentrazioni di Azoto (N, mg l^{-1}) e Fosforo (P, $\mu g l^{-1}$) totale misurate, per la matrice acqua, durante le due campagne di prelievi effettuati a settembre e novembre 2018; Staz = codice stazione; Sup= superficie; Fon = fondo

Stazione	Ouota	Nitriti, umol l^{-1}	Nitrati, umol Γ^1	Fosfati, umol l ⁻¹	Silicati, umol l ⁻¹	Ammoniaca, umol l ⁻¹
F1	E	0.028	0.436		1 211	0.847
	r c	0.028	0.430	<dl< td=""><td>0.025</td><td>1.021</td></dl<>	0.025	1.021
	3	<dl< td=""><td>0.130</td><td></td><td>0.935</td><td>1.021</td></dl<>	0.130		0.935	1.021
A4	F	<dl< td=""><td>0.081</td><td><dl< td=""><td>1.016</td><td>0.704</td></dl<></td></dl<>	0.081	<dl< td=""><td>1.016</td><td>0.704</td></dl<>	1.016	0.704
A4	S	0.007	0.361	<dl< td=""><td>1.297</td><td>0.422</td></dl<>	1.297	0.422
B2	F	0.416	3.623	<dl< td=""><td>2.726</td><td>8.229</td></dl<>	2.726	8.229
B2	S	<dl< td=""><td>0.118</td><td><dl< td=""><td>0.976</td><td>0.411</td></dl<></td></dl<>	0.118	<dl< td=""><td>0.976</td><td>0.411</td></dl<>	0.976	0.411
A1	F	0.157	1.275	<dl< td=""><td>2.022</td><td>2.069</td></dl<>	2.022	2.069
A1	S	<dl< td=""><td>0.053</td><td><dl< td=""><td>0.88</td><td>0.496</td></dl<></td></dl<>	0.053	<dl< td=""><td>0.88</td><td>0.496</td></dl<>	0.88	0.496
C2	F	<dl< td=""><td>0.083</td><td><dl< td=""><td>0.453</td><td>1.645</td></dl<></td></dl<>	0.083	<dl< td=""><td>0.453</td><td>1.645</td></dl<>	0.453	1.645
C2	S	0.008	0.279	<dl< td=""><td>0.590</td><td>3.374</td></dl<>	0.590	3.374
N1	F	<dl< td=""><td>0.058</td><td><dl< td=""><td>0.776</td><td>1.176</td></dl<></td></dl<>	0.058	<dl< td=""><td>0.776</td><td>1.176</td></dl<>	0.776	1.176
N1	S	<dl< td=""><td>0.074</td><td><dl< td=""><td>0.938</td><td>0.787</td></dl<></td></dl<>	0.074	<dl< td=""><td>0.938</td><td>0.787</td></dl<>	0.938	0.787
F2	F	0.062	0.544	0.029	1.440	0.809
F2	S	0.026	0.179	0.105	0.976	0.321
A3	F	0.342	2.692	<dl< td=""><td>3.634</td><td>11.681</td></dl<>	3.634	11.681
A3	S	<dl< td=""><td>0.170</td><td><dl< td=""><td>1.080</td><td>0.828</td></dl<></td></dl<>	0.170	<dl< td=""><td>1.080</td><td>0.828</td></dl<>	1.080	0.828
D1	F	0.015	0.333	<dl< td=""><td>0.638</td><td>0.521</td></dl<>	0.638	0.521
D1	S	0.023	0.428	<dl< td=""><td>1.019</td><td>0.859</td></dl<>	1.019	0.859
B1	F	0.165	1.468	<dl< td=""><td>2.343</td><td>5.804</td></dl<>	2.343	5.804
B1	S	0.07	0.833	<dl< td=""><td>1.232</td><td>3.218</td></dl<>	1.232	3.218
B3	S	0.192	1.782	<dl< td=""><td>2.620</td><td>4.973</td></dl<>	2.620	4.973
C1	S	0.012	0.412	<dl< td=""><td>1.392</td><td>1.904</td></dl<>	1.392	1.904
C1	F	<dl< td=""><td>0.165</td><td><dl< td=""><td>1.126</td><td>1.184</td></dl<></td></dl<>	0.165	<dl< td=""><td>1.126</td><td>1.184</td></dl<>	1.126	1.184

Tabella 11: Concentrazione dei nutrienti (µmol l^{-1}) misurati nelle stazioni della campagna Solvay settembre 2018; F = Fondo; S = Superficie; $\langle DL = Detection Limit$

Nello specifico, i valori di concentrazione massima e minima di nitrito, relativi al periodo di campionamento di settembre 2018 nelle acque superficiali, variavano tra 0.015 µmol Γ^{-1} (D1) e 0.07 µmol Γ^{-1} (B1) mentre in quasi metà dei siti investigati (ovvero F1, B2, A1, A3, N1; Tab. 11) le concentrazioni erano inferiori al *detection limit* (DL). Per quanto concerne il periodo di novembre 2018, le concentrazioni superficiali erano comprese tra 0.032 µmol Γ^{-1} (F2) e 0.12 µmol Γ^{-1} (D1; Tab. 12). Per le acque più profonde le concentrazioni erano mediamente più basse e variavano da un minimo di 0.007 µmol Γ^{-1} (A4) ed un massimo di 0.416 µmol Γ^{-1} (B2) per il periodo di settembre 2018 (Tab. 11) e di 0.04 µmol Γ^{-1} (C2) e 0.173 µmol Γ^{-1} (D1) per il periodo di novembre 2018 (Tab. 11) e di 0.04 µmol Γ^{-1} (B3 superficie) nel periodo di settembre (Tab. 11) e compreso tra 0.266 (N1 superficie) e 0.821 µmol Γ^{-1} (D1 superficie) a novembre (Tab. 12). In prossimità del fondo invece il range di concentrazione durante la prima campagna di prelievi variava tra 0.058 µmol Γ^{-1} (N1) e 3.623 µmol Γ^{-1} (B2), mentre nel secondo periodo si registrava una riduzione ed era compreso tra 0.428 µmol Γ^{-1} (A1) e 1.08 µmol Γ^{-1} (D1).

Le concentrazioni di fosfato in entrambi i periodi di campionamento sono risultate quasi tutte al di sotto, o prossime, al DL (vedi Tab. 11,12, Fig. 27,28), mentre per quanto riguarda le concentrazioni di silicati, queste variavano in superficie tra 0.453 μ mol l⁻¹ (C2) e 1.232 μ mol l⁻¹ (B1) nel periodo di settembre e tra 0.787 μ mol l⁻¹ (B3) e 1.692 μ mol l⁻¹ (D1) nel periodo di novembre. Analogamente, per le quote più profonde, le concentrazioni di silicati, erano comprese nel range 0.59-3.643 μ mol l⁻¹ (rispettivamente nei siti C2 e A3) nel periodo di settembre e tra 1.157 μ mol l⁻¹ (F1) e 1.629 μ mol l⁻¹ (D1) nel mese di novembre (Tab. 12).

Infine per quanto concerne il parametro ammoniaca, nel mese di settembre 2018 le concentrazioni medie misurate in entrambe le quote rimanevano sempre al di sotto di 1.0 µmol I^{-1} ad eccezione delle stazioni superficiali più vicine allo scarico (*i.e.* B3, B1, C1, C2; Fig 27a) e quelle profonde delle stazioni B2, A3, e B1 dove i valori erano significativamente più elevati con concentrazioni pari rispettivamente a 8.229 µmol I^{-1} , 11.681 µmol I^{-1} e 5.804 µmol I^{-1} (Fig. 27b). In corrispondenza della campagna di novembre 2018 invece le massime concentrazioni di ammoniaca sono state misurate in corrispondenza delle quote superficiali delle stazioni C1 (2.911 µmol I^{-1}) e B3 (1.26 µmol I^{-1} ; Fig. 28a) e nelle quote profonde delle stazioni D1, B1, C1 e A3 dove i valori si mantenevano sempre al di sopra di 1.0 µmol I^{-1} (range 1.041 – 3.068 µmol I^{-1} ; Fig. 28b).

	-		1	1 5 /		1.
Stazione	Quota	Nitriti, µmol l ⁻¹	Nitrati, µmol l ⁻¹	Fosfati, µmol l ⁻¹	Silicati, µmol l ⁻¹	Ammoniaca, µmol l ⁻¹ 1
F1	F	0.096	0.469	0.087	1.157	0.535
F1	S	0.054	0.486	0.054	1.161	0.590
A4	F	0.068	0.436	0.027	1.265	0.591
A4	S	0.065	0.502	0.012	1.351	0.550
B2	F	0.109	0.691	0.016	1.372	0.814
B2	S	0.081	0.653	0.007	1.416	0.831
A1	F	0.045	0.428	0.006	1.279	
A1	S	0.039	0.423	<dl< td=""><td>1.185</td><td>0.489</td></dl<>	1.185	0.489
C2	F	0.045	0.487	<dl< td=""><td>1.258</td><td>0.555</td></dl<>	1.258	0.555
C2	S	0.040	0.477	<dl< td=""><td>1.291</td><td>0.594</td></dl<>	1.291	0.594
N1	F	0.102	0.507	<dl< td=""><td>1.283</td><td>0.626</td></dl<>	1.283	0.626
N1	S	0.039	0.266	<dl< td=""><td>1.072</td><td>0.469</td></dl<>	1.072	0.469
F2	F	0.060	0.583	<dl< td=""><td>1.394</td><td>0.519</td></dl<>	1.394	0.519
F2	S	0.032	0.486	<dl< td=""><td>1.405</td><td>0.449</td></dl<>	1.405	0.449
A3	F	0.076	0.670	<dl< td=""><td>1.568</td><td>1.041</td></dl<>	1.568	1.041
A3	S	0.038	0.568	<dl< td=""><td>1.511</td><td>0.690</td></dl<>	1.511	0.690
D1	F	0.120	0.821	<dl< td=""><td>1.692</td><td>3.068</td></dl<>	1.692	3.068
D1	S	0.173	1.080	<dl< td=""><td>1.629</td><td>0.535</td></dl<>	1.629	0.535
B1	F	0.112	0.761	<dl< td=""><td>1.547</td><td>1.067</td></dl<>	1.547	1.067
B1	S	0.084	0.701	<dl< td=""><td>1.454</td><td>0.892</td></dl<>	1.454	0.892
B3	S	<dl< td=""><td>0.197</td><td><dl< td=""><td>0.787</td><td>1.260</td></dl<></td></dl<>	0.197	<dl< td=""><td>0.787</td><td>1.260</td></dl<>	0.787	1.260
C1	S	0.083	0.704	<dl< td=""><td>1.513</td><td>2.911</td></dl<>	1.513	2.911
C1	F	0.074	0.624	0.055	1.686	0.945

Tabella 12: Concentrazione dei nutrienti (µmol l^{-1}) misurati nelle stazioni della campagna Solvay novembre 2018; F = Fondo; S = Superficie; $\langle DL = Detection Limit$

Le analisi di N e P totale, effettuate nei campioni di acqua di mare prelevati durante la campagna svolta nel Febbraio 2020, hanno mostrato concentrazioni prevalentemente al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento (vedi Tabella 10). Nello specifico, tutti i valori di azoto totale sono al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento (<0.03 mg/l), mentre per quanto riguarda il fosforo totale le uniche stazioni in cui i valori erano sopra il valore di rilevabilità strumentale (<10 μ g/l) sono al fondo delle stazioni A1, A3, B2, C1, F2, N1, D1 e in superficie nelle stazioni B2, B3, N1, e D1 (vedi Tabella 10). Le uniche stazioni in cui l'intera colonna d'acqua risulta interessata dalla presenza di fosforo totale, strumentalmente rilevabile, sono D1, B2 e N1.

Analogamente a quanto osservato per i campioni prelevati nelle campagne 2018, a febbraio 2020 le concentrazioni di nutrienti sono apparse in linea con le condizioni di oligotrofia del sistema marino antistante lo stabilimento (Tab. 13, Fig. 29a,b).

		1	الحد بن محاجد بن محجاجة بن محج		1			
Stazione	Quota	Nitriti, µmol l ⁻¹	Nitrati, µmol l ⁻¹	Fosfati, µmol l ⁻¹	Silicati, µmol l ⁻¹	Ammoniaca, µmol l ⁻¹ 1		
F1	F	0.17	0.82	0.05	0.98	1.10		
F1	S	0.13	0.75	0.04	0.66	1.89		
A4	F	0.18	0.44	0.05	0.52	0.56		
A4	S	0.18	1.77	0.10	0.46	3.08		
B2	F	0.16	0.52	0.05	0.73			
B2	S	0.18	0.55	0.01	0.85	0.40		
A1	F	0.18	0.58	0.04	0.42	1.99		
A1	S	0.20	1.03	0.17	0.43			
C2	F	0.18	1.27	0.11	0.46	4.84		
C2	S	0.18	1.29	0.06	0.39	0.83		
N1	F	0.18	0.50	<dl< td=""><td>0.71</td><td>0.30</td></dl<>	0.71	0.30		
N1	S	0.14	0.83	0.07	0.48	6.62		
F2	F	0.13	6.65	0.25	0.85	13.58		
F2	S	0.25	1.13	0.04	1.14	15.46		
A3	F	0.12	0.38	0.07	0.43	0.42		
A3	S	0.18	1.50	0.06	1.07	1.63		
D1	F	0.21	1.36	0.01	2.86	2.19		
D1	S	0.33	1.31	0.02	1.18	2.48		
B1	F	0.13	0.52	0.04	0.52	0.34		
B1	S	0.13	0.95	0.04	0.86	0.82		
B3	S	0.14	1.28	0.06	0.88	9.14		
C1	F	0.17	0.65	0.02	1.00	0.49		
C1	S	0.18	1.64	0.21	0.68	1.66		

Tabella 13: Concentrazione dei nutrienti (µmol l^{-1}) misurati nelle stazioni della campagna Solvay febbraio 2020; F = Fondo; S = Superficie; $\langle DL = Detection Limit$

Nello specifico, i valori di concentrazione di nitrito nelle acque superficiali variano tra 0.13 (F1 e B1) e 0.33 μ mol l⁻¹ (D1), mentre nelle acque di fondo tra 0.12 (A1) e 0.21 μ mol l⁻¹ (D1, vedi Tab. 13 e Fig. 29a). Il valore medio di concentrazione di nitrito nelle acque superficiali è 0.18±0.06 e nelle acque profonde di 0.16±0.03 μ mol l⁻¹.

L'intera colonna d'acqua nell'area di studio è caratterizzata dalla presenza di almeno mezza micromole litro di nitrato disciolto. Nello specifico, nelle acque superficiali varia tra 0.55 (B2) e di 1.77 μ mol l⁻¹ (A4), mentre in prossimità del fondo varia tra 0.44 (A4) e 6.65 μ mol l⁻¹ (F2, vedi Tab. 13 e Fig. 29a,b). I valori medi di concentrazione e le relative deviazioni standard nelle acque superficiali e profonde sono rispettivamente di 1.17±0.37 e 1.24±1.82 μ mol l⁻¹.

Le concentrazioni di fosfato disciolto nell'intera colonna d'acqua è prossimo al limite di rilevabilità strumentale, in particolare, nelle acque superficiali è compreso tra 0.01 (B2) e 0.21 μ mol l⁻¹ (C1) e nelle acque di fondo tra 0.01 (D1) e 0.25 μ mol l⁻¹ (F2, vedi Tab. 13 e Fig. 29a,b). L'intera colonna d'acqua della stazione N1 risulta impoverita di fosfato disciolto (vedi Tab. 13 e Fig. 29a,b). I valori medi di concentrazione sia nelle acque superficiali che profonde sono uguali a 0.07±0.07 μ mol l⁻¹.

Analogamente al nitrato, l'intera colonna d'acqua dell'area di studio è caratterizzata dalla presenza di almeno mezza micromole litro di silicato disciolto. Le concentrazioni più basse, sia in superficie che in profondità, sono state misurate nella stazione A1 (0.43 e 0.42 μ mol l⁻¹) mentre il massimo di concentrazione di 2.86 μ mol l⁻¹ è stato misurato nella stazione D1 (Tab. 13 e Fig. 29a,b). La concentrazione nelle acque superficiali è 0.76±0.28 e nelle profonde di 0.86±0.70 μ mol l⁻¹.

Infine, per quanto concerne il parametro ammoniaca, le concentrazioni medie misurate in entrambe le quote presentano elevati valori di deviazioni standard, 4.00 ± 4.65 e 2.58 ± 4.11 µmol l⁻¹ rispettivamente per le acque superficiali e profonde. Il valore più elevato di concentrazione di 15.46 è stato misurato in superficie della stazione F2, mentre il valore più basso di 0.30 µmol l⁻¹ al fondo della stazione N1.



Figura 27: Istogramma relativo ai valori di concentrazione dei nutrienti, espressi in μ mol l⁻¹, nelle stazioni della campagna Solvay settembre 2018; a = Superficie; b = Fondo



Figura 28: Istogramma relativo ai valori di concentrazione dei nutrienti, espressi in μ mol l⁻¹, nelle stazioni della campagna Solvay novembre 2018; a = Superficie; b = Fondo



Figura 29: Istogramma relativo ai valori di concentrazione dei nutrienti, espressi in μ mol l⁻¹, nelle stazioni della campagna Solvay febbraio 2020; a = Superficie; b = Fondo

Da un semplice confronto dei risultati delle concentrazioni medie di azoto e fosforo totale, nei diversi periodi di campionamento e per l'intera colonna d'acqua, emerge una moderata variabilità legata essenzialmente alla stagionalità dei periodi di campionamento e l'assenza di specifici pattern di distribuzione. Nello specifico, nei periodi primaverili-estivi, pochi campioni analizzati hanno valori di concentrazioni di azoto totale superiore al limite di rilevabilità strumentale (Tab. 14), mentre nei periodi autunnali-invernali aumentano leggermente, fatta eccezione per febbraio 2020, dove tutti i campioni sono al di sotto del limite di rilevabilità strumentale (vedi Tab. 14). In generale, la maggiore distribuzione di fosforo totale, nell'area di studio, nei differenti periodi di monitoraggio è in autunno-inverno, infatti più del 50% dei campioni analizzati mostrano concentrazioni superiori al limite di rilevabilità strumentale, fatta eccezione per dicembre 2015.

Tabella 14: Concentrazioni medie di Azoto (N, mg l-1) e Fosforo (P, μ g l-1) totale misurate, per la matrice acqua, durante tutte le campagne di prelievo effettuate; Dev. St.= deviazione standard; n. campioni= numero campioni con valori di concentrazione superiori al limite di rilevabilità strumentale (DL)

Campagne Solvay	Ν	Dev. St.	n. campioni	Р	Dev. St.	n. campioni
dic-15	1.61	±1.20	13/21	<dl< th=""><th></th><th>0</th></dl<>		0
feb-16	1.51	±1.73	13/22	99.33	±83.89	10/22
apr-16	0.67	±0.71	4/20	13.8	±1.13	2/21
giu-16	0.18	±0.11	2/20	<dl< th=""><th></th><th>0</th></dl<>		0
ago-16	<dl< th=""><th></th><th>0</th><th>22.1</th><th></th><th>1/17</th></dl<>		0	22.1		1/17
set-18	0.94	±1.74	5/23	27.95	±16.09	8/23
nov-18	2.35	±1.92	8/23	25.62	±14.99	17/23
feb-20	<dl< th=""><th></th><th>0</th><th>17.05</th><th>±4.85</th><th>11/21</th></dl<>		0	17.05	±4.85	11/21

Per quanto riguarda le analisi dei nutrienti disciolti in tutti i periodi di studio è evidente che l'area di studio è caratterizzata da un'elevata oligotrofia, peraltro nota in bibliografia e nelle analisi dei nutrienti precedentemente fatte dall'IAS-CNR di Capo Granitola (vedi Tab. 15). Inoltre è presente una modesta variabilità legata essenzialmente alla stagionalità del campionamento e l'assenza di particolari pattern di distribuzione e/o specificità all'interno dell'area di studio (Tab. 15).

Tabella 15 Concentrazione medie dei nutrienti espresse in $(\mu mol \ l^{-1})$ di tutte le stazioni campionate e per l'intera colonna d'acqua relative a dicembre 2015, febbraio 2016, aprile 2016, giugno 2016, agosto 2016, settembre 2018, novembre 2018 e febbraio 2020

Solvay	nitrito	nitrato	fosfato	ammoniaca
dic-15	0.04±0.01	0.08±0.06	0.02±0.01	0.97±0.10
feb-16	$0.24{\pm}0.05$	1.27±1.08	0.05±0.03	1.38±0.35
apr-16	0.05 ± 0.04	0.25±0.19	0.08±0.03	1.06±1
giu-16	0.05±0.03	0.04±0.03	0.2±0.1	0.86±1.16
ago-16	0.04 ± 0.04	0.23±0.18	0.03±0.02	1.28±1.21
set-18	0.108±0.13	0.678±0.92	0.067±0.05	2.32±2.36
nov-18	0.074±0.03	0.566±0.18	0.033±0.02	0.93±0.72
feb-20	0.175±0.046	1.205±1.257	0.071±0.063	3.32±4.35

2.4.5. Indice TRIX

In Tabella 16 sono presentati i valori di TRIX espressi come valore medio delle tre campagne per ciascuna delle stazioni di prelievo. Raggruppando i campioni sulla base delle classi di qualità ambientale, si evince che i valori ricadevano nella maggior parte dei prelievi nelle classe BUONO (con un valore medio di TRIX pari a 4.5), ad eccezione delle stazioni B2 dove il valore medio dell'indice TRIX era di 3.8 e della B3 - immediatamente prospiciente lo scarico -, dove il valore medio risultava 5.1 ricadendo nella classe MEDIOCRE.

Tabella 16: Indice TRIX medio stimato in ciascuna stazione per l'intero periodo di campionamento; inazzurro le stazioni ricadenti nella classe ELEVATO, in verde le stazioni ricadenti nella classe BUONO, ingiallo le stazioni ricadenti nella classe MEDIOCRE

Stazione	TRIX
A1	4.3
A3	4.3
A4	4.5
B1	4.7
B2	3.8
B3	5.1
C1	4.9
C2	4.6
D1	4.5
F1	4.3
F2	4.5
N1	4.3

Confrontando i valori dell'indice ottenuto nella campagne 2018 e 2020 rispetto a quelle condotte in precedenza, si evince un lieve aumento del TRIX nell'area investigata con un incremento medio di 1.5 che nella quasi totalità dei siti si traduce in una dequalificazione delle condizioni delle acque antistanti lo stabilimento; nella comparazione con i dati infatti restano invariate le classi di qualità della stazione B2, dove l'aumento del TRIX è pari a 0.4 unità. Tuttavia a seguito dell'impossibilità di effettuare le campagne con continuità e di finalizzare il piano di monitoraggio previsto, a seguito delle restrizioni da COVID-19, non è possibile discriminare se questo trend sia stato mantenuto su una scala temporale sufficientemente lunga da ipotizzare un effetto dannoso sulla colonna d'acqua o se semplicemente queste misure siano state influenzate da particolari condizioni locali.

2.5 Risultati - Fitoplancton

2.5.1 Composizione del fitoplancton durante il periodo di studio

Le comunità fitoplanctoniche delle acque antistanti lo stabilimento in oggetto sono state prelevate a quote superficiali durante la stagione estiva (settembre 2018), autunnale (novembre 2018) ed invernale (febbraio 2020) nelle 12 stazioni scelte per il campionamento.

Le specie fitoplanctoniche osservate sono state suddivise nei tre gruppi: Bacillariophyceae (Diatomee), Dinophyceae (Dinoflagellati) e Altro fitoplancton, secondo la classificazione tassonomica di riferimento. Attraverso l'analisi quali-quantitativa fitoplanctonica sono stati identificati a livello di specie o genere, 86 taxa di Bacillariophyceae e 61 di Dinophyceae, mentre gli altri taxa, complessivamente raggruppati col nome di "Altro fitoplancton", sono stati identificati a livello di classi o famiglie a causa delle loro piccole dimensioni e della difficile classificazione conseguente; solo le cellule di grandi dimensioni sono state classificate al livello tassonomico di specie.

Un elenco dei generi dei gruppi Bacillariophyceae, Dinophyceae e Altro fitoplancton, e delle classi delle forme di difficile classificazione appartenenti a quest'ultimo gruppo, sono riportati nella tabella sottostante (Tab. 17).

Tabella 17: Lista dei generi e dei gruppi fitoplanctonici rinvenuti nei tre periodi di campionamento

Bacillarionhyceae	Dinonhyceae	Altro fitoplancton
Achnantes spn	Akashiwo snn	Ankistrodesmus spp
Amphora spp.	Alexandrium spp.	Dictyocha snn
Asterionellonsis spn	Ceratium spp.	Fuelena spp.
Asterolampra spp.	Cladonvrys snn	Fibrocansa snn
Racillaria spp.	Cachiadinium snn	Onbiaster snn
Bactariastrum snn	Coentradinium spp.	Phabdosphaera spp.
Blackeleva enp	Dironhusia spp.	Surgeoenhaave enn
<i>Genetauling</i> spp.	Dinophysis spp.	Syracosphaera spp.
Cerataanna spp.	Company and a set	Current and the second se
Chaetoceros spp.	Gonyaulax spp.	Cyanopnyceae
Cocconels spp.	Gymnoaimiates	
Coscinoaiscus spp.	Gymnoainium spp.	
Cyclotella spp.	Gyrodinium spp.	Dictyochophyceae
Cyunarotneca spp.	нетеrocapsa spp.	
Dactyliosolen spp.	Katodinium spp.	Prasinophyceae
Diploneis spp.	Kofodinium spp.	Prymnesiophyceae
Entomoneis spp.	Mesoporos spp.	Raphidophyceae
Eucampia spp.	Ornitocercus app.	
Guinardia spp.	Oxytoxum spp.	
Gyrosigma spp.	Podolampas spp.	
Haslea spp.	Pronoctiluca spp.	
Hemiaulus spp.	Prorocentrum spp.	
Leptocylindrus spp.	Protoperidinium spp.	
Licmophora spp.	Scripsiella spp.	
Lioloma spp.	Spatulodinium spp.	
Lithodesmium spp.	Torodinium spp.	
Navicula spp.	Warnowia spp.	
Neocalyptrella spp.		
Nitzschia spp.		
Odontella spp.		
Plagiotropis spp.		
Planktoniella spp.		
Pleurosigma spp.		
Proboscia spp.		
Pseudo-nitzschia spp.		
Pseudoguinardia spp.		
Pseudosolenia spp.		
Rhizosolenia spp.		
Skeletonema spp.		
Tabellaria spp.		
Thalassionema spp.		

Al fine di valutare una possibile influenza dello scarico sull'abbondanza fitoplanctonica, sono state calcolate le abbondanze medie totali fitoplanconiche dei 3 periodi di campionamento per ciascuna stazione, e sono state confrontate tra loro e con quelle del 2015-2017 (Tab. 18, Fig. 30).

Tabella 18: Abbondanza media di fitoplancton totale (cell/L) stimata nell'intero periodo di studio. L'asterisco evidenzia le stazioni per le quali mancano i dati autunnali (novembre 2018) a causa della rottura dei campioni in fase di trasporto

	A1	A3	A4	B1	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2	N1
Media del fitoplancton totale	414703	119556	294080	271874	237733	169391	308063	286267	219592	343527	360045	298921
* media dei soli periodi estivo e invernale	*			*		*	*					
Media del fitoplancton tot. 2015-2017	-	79275	90856	78710	59526	88937	85393	88441	46992	75413	67602	84361

Dall'analisi della tabella 18 si evince come i valori di densità media fitoplanctonica siano complessivamente aumentati all'interno del range di 10^5 e 10^6 cell/L.



Figura 30: Abbondanza media di fitoplancton totale (cell/L) stimata nell'intero periodo di studio

Il più basso valore di abbondanza media è stato registrato nella stazione A3 (119556 cell/L) cui segue la stazione in prossimità dello scarico B3 (169391 cell/L); seguono la stazione D1 e la stazione B2. I valori maggiori si riscontrano nelle stazioni A1, F2 ed F1, distanti dallo scarico e a nord dello stesso. I valori intermedi delle altre stazioni, inclusi tra 271874 cell/L della stazione B1 e 308063 cell/L della stazione C1 sono assimilabili tra loro.

Al fine di valutare la variazione di Bacillariophyceae, Dinophyceae e Altro fitoplancton nelle diverse stazioni, sono state analizzate le densità medie dei tre gruppi (Fig. 31a,b).

Il gruppo maggiormente rappresentato è l'Altro fitoplancton, che rispecchia l'abbondanza assoluta del totale fitoplanctonico (Fig 31a). Le minori abbondanze di questo gruppo si hanno nei siti prossimi allo stabilimento (A3, B3 D1), mentre i valori più elevati si riscontrano nelle stazioni più distanti dallo scarico, a nord dello stesso (A1, F2, F1).



Figura 31a: Densità media di Bacillariophyceae, Dinophyceae, Altro fitoplancton misurata per ciascuna stazione

Analizzando separatamente le abbondanze delle Bacillariophyceae e Dinophyceae (Fig. 31b) si nota come le prime siano notevolmente più abbondanti delle seconde, ad eccezione delle stazioni C1 e C2 di cui la prima ha un numero di cellule di poco inferiore a quello delle Bacillariophyceae nella stessa stazione (circa 3000 cell/L), e la seconda presenta un picco di circa 20000 cell/L. In entrambe le stazioni questi valori medi derivano dalla presenza rispettivamente di circa 8000 e 60000 Cell/L della famiglia Gymnodiniaceae durante il periodo estivo (Fig 32).



Figura 31b: Densità media di Bacillariophyceae e Dinophyceae misurata per ciascuna stazione



Figura 32: Abbondanza di Dinophyceae per ciascuna stazione nei tre periodi di campionamento

Le Bacillariophyceae presentano valori medi molto vicini gli uni agli altri, ad eccezione delle stazioni F2 e N1, la cui posizione più esterna rispetto al golfo le rende probabilmente più soggette alle condizioni oceanografiche del mare aperto piuttosto che all'influenza costiera. Valori di poco inferiori alle altre stazioni si rinvengono in C1 e D1, site a sud dello scarico. Questo andamento è particolarmente influenzato dai bassi valori di Bacillariophyceae in queste stazioni durante la

stagione estiva (Fig. 33), mentre i valori più elevati si ritrovano nelle stazioni F1, B3 e A1 e A3, a nord dello scarico (F1, A1 e A3) e di fronte lo stesso (B3).

Questo andamento sembra essere fortemente legato alla stagionalità, in quanto invece nel periodo autunnale i valori sono molto più omogenei tra le stazioni (seppure i dati a disposizione sono insufficienti per descrivere un vero e proprio trend), mentre in quello invernale si nota la minore abbondanza nella stazione F2 a nord dello scarico, seguita dalle stazioni A4, F1 e N1.



Figura 33: Abbondanza totale di Bacillariophyceae nei tre periodi per ciascuna stazione

Complessivamente si nota come l'Altro fitoplancton sia meno abbondante in estate e più abbondante nel periodo invernale, mentre i periodi autunnale e invernale comportano un decremento importante dell'abbondanza di Dinophyceae, e più lieve per l'abbondanza di Bacillariophyceae (Fig. 34).



Figura 34: Analisi comparativa tra il periodo estivo e quello autunnale delle abbondanze totali di Altro fitoplancton, Bacillariophyceae e Dinophyceae, espresse in cellule/l

2.5.2 Indici di diversità

Una sintesi importante della grande mole di dati riguardanti abbondanza e composizione del fitoplancton è data dall'analisi degli indici di diversità. Questi indici si applicano alla comunità o a parte di essa che sia rappresentativa, in termini di associazione, della diversità delle singole aree.

Gli indici scelti sono l'indice di diversità (Shannon e Weaver, 1949), l'indice di ricchezza di Margalef (1958) e l'indice di equitabilità di Pielou (1966) (Tab. 19; Fig. 35a,b,c).

Tutti gli indici di diversità presentano valori piuttosto omogenei, tutti ad eccezione della stazione C2 durante il periodo estivo, che mostra bassi valori di ricchezza specifica, diversità ed equa ripartizione degli individui tra le specie a causa dell'aumento già discusso di Gymnodiniaceae. Questa omogeneità di dati insieme a valori di ricchezza specifica medio alti della stazione B3, molto vicina allo scarico, suggeriscono che non vi sia un'influenza antropogenica sulla biodiversità della componente fitoplanctonica.

					Eat	-to						
				D 4	Esta		64		54			274
	Al	A3	A4	BI	B 2	B 3	CI	C2	DI	FI	F2	NI
Famiglie	14	15	20	14	13	19	15	13	15	10	17	20
N cell/L	18320	16400	12200	14000	13460	17720	18660	71760	4660	20720	11540	8030
Margalef	1.324	1.443	2.019	1.362	1.262	1.84	1.424	1.073	1.657	0.9055	1.711	2.113
Shannon_H	1.703	1.736	1.819	1.656	1.79	1.79	1.551	0.7199	2.231	1.407	1.85	1.93
Pielou_J	0.645	641.000	0.607	0.628	0.698	0.608	0.573	0.281	0.824	0.611	0.653	0.644
	Autunno											
Famiglie	*	15	14	*	15	*	*	18	16	15	17	13
N cell/L	*	8560	12780	*	10780	*	*	11080	13180	11880	9100	13400
Margalef	*	1.546	1.375	*	1.508	*	*	1.825	1.581	1.492	1.755	1.263
Shannon_H	*	2.03	2.045	*	1.891	*	*	2.167	1.947	2.031	2.136	1.942
Pielou_J	*	0.750	775.000	*	0.698	*	*	0.750	0.702	0.750	754.000	757.000
	Inverno											
Famiglie	16	16	13	16	15	19	16	17	17	16	15	17
N cell/L	11460	10520	7320	11200	12280	9160	9200	9880	11320	8360	5280	8760
Margalef	1.605	1.62	1.349	1.609	1.487	1.973	1.643	1.739	1.714	1.661	1.633	1.763
Shannon_H	1.923	2.19	1.937	2.196	2.145	2.423	1.897	1.81	2.364	1.97	2.045	2.076
Pielou_J	0.694	0.790	0.755	792.000	792.000	0.823	0.684	0.639	0.834	0.711	0.755	0.733

Tabella 19: Indici ecologici: l'indice di diversità H di Shannon e Weaver (1949), l'indice di ricchezza di Margalef (1958) e l'indice di equitabilità J di Pielou(1966)





a)



62



Figura 35: Indici ecologici tra le diverse stazioni nei tre periodi di campionamento: a, indice di diversità H di Shannon e Weaver (1949; b, indice di ricchezza di Margalef (1958); c, indice di equitabilità J di Pielou (1966)

2.5.2 Indici biotici

L'analisi dell'EQB sui valori di clorofilla "a", è stato effettuato sulle singole stazioni e sull'intera area di campionamento ("Solvay"), ed è affiancato dal 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. 20), il giudizio di qualità di tale indice è risultato in quasi tutte le stazioni "sufficiente", ad eccezione delle stazioni B3 e F2, nelle quali si è raggiunto lo status "BUONO".

Stazione	90° percentile	esponenziale	Valore di riferimento (macrotipo 2)	RQE	Status
A1S	-0.11	0.90	1.9	0.47	SUFFICIENTE
A3S	-0.17	0.84	1.9	0.44	SUFFICIENTE
A4S	-0.07	0.93	1.9	0.49	SUFFICIENTE
B1	-0.06	0.94	1.9	0.49	SUFFICIENTE
B2S	-0.15	0.86	1.9	0.45	SUFFICIENTE
B3S	0.25	1.29	1.9	0.68	BUONO
C1S	-0.10	0.91	1.9	0.48	SUFFICIENTE
C2S	-0.10	0.90	1.9	0.47	SUFFICIENTE
D1S	-0.10	0.90	1.9	0.47	SUFFICIENTE
F1S	-0.11	0.89	1.9	0.47	SUFFICIENTE
F2S	0.03	1.03	1.9	0.54	BUONO
N1S	-0.10	0.91	1.9	0.48	SUFFICIENTE
Solvay	-0.04	0.96	1.9	0.51	SUFFICIENTE

Tabella 20: EQB e RQE fitoplancton calcolato in ciascuna stazione e come valore medio dell'intera area di campionamento

Dall'analisi dei dati pregressi risulta un aumento dei valori di clorofilla e un conseguente aumento generale dei valori EQB nell'area studiata.

La componente fitoplanctonica che caratterizza l'area è fondamentalmente costituita da flagellati di piccole dimensioni, in conformità con le stagioni di campionamento e le condizioni ambientali a cui è sottoposto il comparto planctonico.

Non sono evidenti fioriture e le variazioni nelle abbondanze di Bacillariophyceae e Dinophyceae mostrano un quadro ambientale influenzato principalmente dalle caratteristiche stagionali ed oceanografiche (batimetria) del sito.

L'abbondanza totale di fitoplancton risulta essere aumentata rispetto agli anni precedenti, seguendo un trend di crescita già in atto nel 2015 (Report CNR 2015-2017).

Il trend di crescita ha interessato principalmente il gruppo dell'Altro fitoplancton, ma cambiamenti nella composizione specifica si sono notati soprattutto tra le Bacillariophyceae; anche l'elaborazione degli indici di diversità ha evidenziato una condizione ambientale naturale, con valori simili a quelli riscontrati nel 2016 (Report CNR 2015-2017).

Concludendo, i risultati ottenuti dall'analisi quali-quantitativa fitoplanctonica e dall'applicazione degli indici di diversità evidenziano una condizione ambientale di tipo naturale, tipica delle acque oligotrofiche Mediterranee. Non si rileva, dunque, nessun importante effetto sulla comunità fitoplanctonica da parte dello stabilimento Solvay.

3. STUDIO DELLA RETE TROFICA

Dall'indagine svolta dall'Istituto per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) del CNR (oggi IAS) nel periodo dicembre 2015-ottobre 2016 sulla presenza di mercurio nei tessuti delle specie analizzate, sono emerse concentrazioni medie di Hg superiori ai limiti previsti dal Regolamento (CE) n. 1881/2006 nei campioni di *Scorphaena porcus* di Vada-Rosignano e di Marina di Carrara-Lerici, in *Diplodus sargus* prelevato a Vada-Rosignano e in *Torpedo mormorata* 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 *Mullus barbatus* provenienti da Vada-Rosignano e di *Scorphaena porcus* provenienti dall'area di Follonica-Castiglion della Pescaia, sono stati registrati valori di Hg superiori ai tenori massimi ammessi per queste specie ittiche.

L'esigua percentuale di eccessi di Hg (~10% del totale di individui) misurati nelle specie campionate a Vada permette di affermare che, allo stato attuale, non risulta visibile un impatto specifico dei sedimenti contenenti Hg o dello scarico nella sua conformazione attuale, sulle concentrazioni di Hg nel 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 *Sarpa salpa* campionata a Vada-Rosignano e per alcuni esemplari di *M. barbatus* provenienti dalla stessa area e di *Squilla mantis* provenienti dall'area di Marina di Carrara-Lerici, anche se i valori medi riportati sono risultati inferiori ai limiti di legge.

Alla luce di questi risultati è stato proposto di prelevare nell'area di Rosignano Solvay, organismi invertebrati e vertebrati marini, con lo scopo di studiare le reti trofiche e il bioaccumulo dei metalli pesanti all'interno dei loro tessuti (cfr. D.M. 260/2010).

A tal proposito, durante le campagne di prelievi, sono stati misurati i tenori di Hg e di altri metalli (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in esemplari di scorfano (*Scorphaena porcus*), salpa (*Sarpa salpa*), triglia (*Mullus barbatus*), canocchia (*Squilla mantis*), seppia (*Sepia officinalis*) e riccio (*Paracentrotus lividus*).

3.1 Attività di campionamento

3.1.1 Campionamento per l'analisi del contenuto di metalli pesanti in pesci, crostacei, gasteropodi e cefalopodi

Nei mesi di settembre e novembre 2018 sono stati campionati organismi marini invertebrati e vertebrati nell'area di Rosignano Solvay per lo studio delle reti trofiche e il bioaccumulo dei metalli pesanti all'interno dei loro tessuti. Gli organismi sono stati prelevati da imbarcazioni da pesca locali con l'ausilio di attrezzi da pesca da posta (tramagli e nasse). In Tabella 21 sono riportati il numero di esemplari, la lunghezza totale (LT, cm) e il peso medio (PT, g) degli organismi campionati e in Tabella 22 invece si ripotano le biometrie dei ricci per cui oltre il diametro ed il peso totale sono stati stimati anche i pesi delle gonadi presenti in ciascun individuo.

n.	Specie	LT, cm	PT, g	n.	Specie	LT, cm	PT, g
1	S. porcus	14.5	52	29	M. barbatus	14	37
2	S. porcus	12.5	32	30	M. barbatus	12.5	21
3	S. porcus	12.7	31	31	M. barbatus	14	35
4	S. porcus	13.8	41	32	M. barbatus	13	27
5	S. porcus	12	26	33	M. barbatus	14.5	37
6	S. porcus	16	70	34	M. barbatus	13.5	29
7	S. porcus	11.7	27	35	M. barbatus	13	22
8	S. porcus	11.2	24	36	S. officinalis	15	136
9	S. porcus	14.3	46	37	S. officinalis	14	119
10	S. porcus	12.9	41	38	S. officinalis	15.5	131
11	S. porcus	12.8	33	39	S. officinalis	17.5	189
12	S. porcus	13	50	40	S. officinalis	16	166
13	S. porcus	13	44	41	S. officinalis	14	121
14	S. porcus	11	26	42	S. officinalis	13.5	95
15	S. porcus	11	25	43	S. officinalis	13.5	117
16	S. salpa	26.5	274	44	S. officinalis	14.5	122
17	S. salpa	28	281	45	S. officinalis	14	98
18	S. salpa	33	444	46	S. mantis	17.5	55
19	S. salpa	26.5	235	47	S. mantis	19.5	71
20	S. salpa	30.5	372	48	S. mantis	17	65
21	S. salpa	29.5	309	49	S. mantis	16.5	62
22	S. salpa	29	324	50	S. mantis	15.5	45
23	S. salpa	23.5	161	51	S. mantis	15.5	45
24	S. salpa	30	328	52	S. mantis	16	56
25	S. salpa	31	417	53	S. mantis	16.5	48
26	S. salpa	26.5	243	54	S. mantis	16	52
27	M. barbatus	14.5	33	55	S. mantis	14.5	35
28	M. barbatus	14	32				

 Tabella 21: Biometrie di esemplari prelevati durante le campagne Solvay settembre 2018 - novembre 2018

n.	Specie	LT, cm	PT, g	PT _{gonadi} , g
1	P. lividus	9	72	3
2	P. lividus	8.8	60	3
3	P. lividus	9	67	7
4	P. lividus	9.5	72	2
5	P. lividus	9	61	2
6	P. lividus	9.5	80	5
7	P. lividus	9.5	76	4
8	P. lividus	8.8	80	9
9	P. lividus	9	54	2
10	P. lividus	9	67	3
11	P. lividus	9.5	75	6
12	P. lividus	8.5	51	2

Tabella 22: Biometrie di esemplari di riccio prelevati durante le campagne Solvay settembre 2018 -novembre 2018

3.2 Analisi della concentrazione di Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nei tessuti

3.2.1 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 0.05 gr di campione secco 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 decomposto termicamente in corrente d'ossigeno. Al fine di prevenire la contaminazione da Hg, tutti gli strumenti impiegati sono stati precedentemente lavati con HNO 3 (10%) e sciacquati per tre volte con acqua MilliQ. Un materiale certificato (TORT-2; valore certificato di THg = $0.27\pm0.06 \ \mu g \ g^{-1}$) è stato analizzato al fine di testare l'accuratezza analitica (stimata essere ~1%) e la precisione (~ 2% dev. st., n = 5).

3.2.2 Determinazione analitica di As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

La determinazione della concentrazione dei metalli è stata effettuata sul tessuto muscolare (senza pelle o carapace) estratto da ciascun esemplare. I campioni sono stati liofilizzati (tramite LIO-5PASCAl) e successivamente polverizzati in un mortaio d'agata. Un'aliquota di circa 0.25 gr è stata sottoposta a digestione acida (8 ml HNO₃) per mezzo di un mineralizzatore (CEM EXPLORER SPD80). Le analisi quantitative sono state condotte tramite ICP-MS (iCAPQ Thermo Fisher Scientific) 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 (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 media migliore del 6%. L'accuratezza della procedura di preparazione e della metodica analitica è stata definita utilizzando degli standard di riferimento internazionale (Reference Standard Material, RSM), TORT-2 Lobster hepatopancreas; DORM-4
fish protein). Il valore dello standard, calcolato come differenza % tra il valore trovato e quello certificato, varia tra 0.5-10%.

3.3 Risultati - Rete trofica

In Tabella 23 sono riportate le concentrazioni dei metalli analizzati (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn) rinvenute nei tessuti delle specie campionate nelle campagne Solvay di settembre e novembre 2018 ed i limiti previsti dal Regolamento (CE) 1881/2006.

I valori delle concentrazioni di Cd e Pb non superano i limiti indicati dalla normativa vigente in materia di prodotti destinati al consumo alimentare, ad eccezione di un esemplare di *Scorphaena porcus* in cui si è registrato un valore di Pb pari a 0.37 μ g g⁻¹ (Tab. 23).

Anche il contenuto di Hg nei tessuti analizzati è inferiore al valore stabilito dal Reg. CE 1881/2006 per tutte le specie ad eccezione di due esemplari di *S. porcus* in cui la concentrazione è superiore (0.62 μ g g⁻¹) o pari (0.50 μ g g⁻¹) al limite indicato (Tab. 23). Il tenore dei metalli per cui non è prevista una normativa risulta in linea con le medie riportate nei precedenti report per le stesse specie provenienti da diverse aree della costa Toscana. I valori medi di As variano infatti da 0.15 μ g g⁻¹ (*P. lividus*) a 27.2 μ g g⁻¹ (*S. officinalis*); la concentrazione di Cr assume valori compresi nel range tra 0.01 e 0.19 μ g g⁻¹ misurati in *M. barbatus* e *S. salpa* rispettivamente. Il valore minimo di Cu è stato misurato nei campioni di *P. lividus* (0.14 μ g g⁻¹) ed il massimo negli esemplari di *S. mantis* (8.81 μ g g⁻¹). Le concentrazioni medie di Ni variano da 0.01 a 0.15 μ g g⁻¹ (registrate in *S. salpa* e *S. officinalis*) a 0.09 μ g g⁻¹ in *P. lividus*. Infine lo zinco assume valori medi tra 0.75 e 20.0 μ g g⁻¹ misurati rispettivamente in *P. lividus* e *S. mantis*.

Da un confronto con i dati di concentrazioni di metalli misurati nei tessuti di organismi marini prelevati nelle campagne precedenti (Solvay 2015-2017) non si evidenziano particolari differenze significative. In linea generale, i valori riscontrati nella campagna 2018 risultano leggermente inferiori rispetto alla precedente campagna di prelievo mantenendosi comunque nel range di variabilità riscontrato per le specie analizzate.

	Campione	As	Cd		Cr	Cu	Hg		Ni	Pb		V	Zn
n.	Specie	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato
1	S. porcus	2.94	0.001		0.07	0.36	0.39		0.06	0.02		0.02	2.67
2	S. porcus	0.52	0.001		0.04	0.31	0.20		0.06	0.01		0.02	2.06
3	S. porcus	2.20	0.001		0.08	0.34	0.31		0.03	0.37		0.02	2.54
4	S. porcus	6.63	0.002		0.07	0.18	0.62		0.07	0.17	0.30	0.04	2.29
5	S. porcus	3.59	0.001		0.30	0.60	0.34		0.14	0.22		0.07	2.55
6	S. porcus	2.24	0.001		0.09	0.28	0.33	0.50	0.05	0.03		0.01	2.46
7	S. porcus	2.28	0.001	0.05	0.09	0.18	0.26		0.06	0.21		0.02	2.30
8	S. porcus	3.59	0.001	0.05	0.09	0.21	0.33		0.07	0.17		0.03	2.47
9	S. porcus	4.21	0.001		0.10	0.52	0.34		0.05	0.05		0.02	2.21
10	S. porcus	2.03	0.001		0.07	0.32	0.22		0.08	0.19		0.02	2.75
11	S. porcus	2.32	0.002		0.11	0.48	0.35		0.06	0.06		0.03	2.48
12	S. porcus	5.61	0.000		0.01	0.06	0.37		<dl< th=""><th>0.00</th><th>0.01</th><th>0.91</th></dl<>	0.00		0.01	0.91
13	S. porcus	6.2	0.001		0.01	0.08	0.32		0.00	0.00		0.01	2.89
14	S. porcus	3.21	0.001		0.01	0.15	0.44		<dl< th=""><th>0.00</th><th>0.01</th><th>4.71</th></dl<>	0.00		0.01	4.71
15	S. porcus	8.31	0.001		0.01	0.10	0.50		<dl< th=""><th>0.00</th><th>0.01</th><th>3.12</th></dl<>	0.00		0.01	3.12
	media±dev.st	3.73±2.10	0.001 ± 0.000		0.08 ± 0.07	0.28±0.16	0.35 ± 0.11		0.06 ± 0.03	0.10 ± 0.11		0.02 ± 0.02	2.56 ± 0.77
1	S. salpa	1.49	0.001		0.03	0.24	0.00		0.02	0.01		0.02	6.50
2	S. salpa	1.76	0.001		0.01	0.17	0.01		0.02	0.01		0.004	5.57
3	S. salpa	0.16	0.003		0.28	0.39	0.002		0.16	0.02		0.02	3.13
4	S. salpa	0.12	0.005		0.28	0.41	0.001		0.16	0.07		0.02	3.20
5	S. salpa	0.10	0.004		0.22	0.20	0.003		0.13	0.03		0.01	3.15
6	S. salpa	0.15	0.004	0.05	0.19	0.16	0.003	0.50	0.10	0.01	0.30	0.01	2.17
7	S. salpa	0.10	0.003	0.05	0.29	0.30	0.002		0.16	0.01		0.01	3.12
8	S. salpa	0.12	0.004		0.18	0.12	0.002		0.11	0.01		0.00	2.69
9	S. salpa	0.11	0.003		0.19	0.19	0.000		0.11	0.03		0.01	2.33
10	S. salpa	0.10	0.004		0.20	0.15	0.002		0.11	0.01		0.00	2.48
11	S. salpa	0.25	0.005		0.19	0.14	0.013		0.11	0.03		0.00	2.20
	media±dev.st	0.40±0.61	0.003±0.001		0.19±0.09	0.22±0.10	0.004 ± 0.004		0.11±0.05	0.02±0.02		0.01±0.01	3.32±1.41

Tabella 23: Concentrazione dei metalli pesanti ($\mu g g^{-1}$ peso umido) nei tessuti di organismi marini prelevati durante nell'area di Rosignano Solvay durante la
prima campagna Solvay. In grassetto sono evidenziati i valori eccedenti i limiti riportati dalla normativa

(continua)

(Campione	As	Cd		Cr	Cu	Hg		Ni	Pb		V	Zn
n.	Specie	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato
1	M. barbatus	8.35	0.001		0.01	0.18	0.05		0.01	0.01		0.02	4.42
2	M. barbatus	13.7	0.001		0.02	0.18	0.12		0.01	0.01		0.02	4.53
3	M. barbatus	8.87	0.001		0.01	0.20	0.05		0.02	0.01		0.02	3.02
4	M. barbatus	10.9	0.001		0.01	0.23	0.12		0.01	0.01		0.01	4.26
5	M. barbatus	10.6	0.001		0.02	0.35	0.13	1.0	0.01	0.03		0.01	2.82
6	M. barbatus	8.96	0.002	0.05	0.01	0.27	0.10	1.0	0.02	0.01	0.30	0.01	3.01
7	M. barbatus	9.28	0.001		0.02	0.19	0.11		0.01	0.02		0.01	4.60
8	M. barbatus	11.3	0.002		0.01	0.31	0.23		0.02	0.02		0.02	2.95
9	M. barbatus	15.3	0.001		0.01	0.23	0.21		0.02	0.01		0.02	3.73
10	M. barbatus	8.22	0.001		0.02	0.15	0.05		0.02	0.01		0.03	3.17
	media±dev.st	10.6±2.36	0.00 ± 0.00		0.01±0.00	0.23±0.06	0.12±0.06		0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00		0.02 ± 0.00	3.65±0.73
1	S. mantis	6.76	0.40		0.01	14.82	0.07		0.12	0.01		0.02	17.6
2	S. mantis	14.9	0.28		0.01	9.32	0.05	0.50	0.11	0.01		0.02	21.6
3	S. mantis	6.68	0.27		0.01	8.12	0.05		0.09	0.01		0.02	28.4
4	S. mantis	7.49	0.21		0.01	8.83	0.06		0.09	0.01		0.01	16.4
5	S. mantis	13.5	0.28	0.50	0.02	10.42	0.04		0.15	0.01	0.50	0.02	22.4
6	S. mantis	8.64	0.26	0.50	0.02	8.30	0.04		0.16	0.00	0.50	0.06	19.4
7	S. mantis	9.43	0.29		0.02	8.84	0.04		0.17	0.00		0.06	20.9
8	S. mantis	8.06	0.23		0.02	6.25	0.04		0.20	0.01		0.02	19.3
9	S. mantis	8.70	0.30		0.02	7.96	0.03		0.39	0.00		0.02	16.6
10	S. mantis	10.1	0.19		0.01	5.22	0.04		0.07	0.01		0.05	17.6
	media±dev.st	9.44±2.78	0.27±0.05		0.02±0.00	8.81±2.57	0.05 ± 0.01		0.15±0.09	0.01±0.00		0.03±0.02	20.0±3.60
1	S. officinalis	29.9	0.0		0.01	1.27	0.20		0.0	0.01		0.01	9.78
2	S. officinalis	36.9	0.0		0.02	1.66	0.10		0.0	0.01		0.01	10.7
3	S. officinalis	25.9	0.0		0.02	3.87	0.13		0.0	0.01		0.01	8.29
4	S. officinalis	16.8	0.0		0.02	3.35	0.05		0.0	0.01		0.01	8.76
5	S. officinalis	14.3	0.0	1.0	0.01	2.53	0.06	0.50	0.0	0.05	1.0	0.00	10.5
6	S. officinalis	28.0	0.0	1.0	0.01	2.84	0.12	0.50	0.0	0.01	1.0	0.01	8.33
7	S. officinalis	17.8	0.0		0.01	6.39	0.04		0.0	0.05		0.00	15.4
8	S. officinalis	33.4	0.0		0.02	3.58	0.20		0.0	0.01		0.01	9.06
9	S. officinalis	35.9	0.0		0.02	3.89	0.14		0.0	0.02		0.01	10.7
10	S. officinalis	32.8	0.0		0.02	2.84	0.12		0.0	0.01		0.02	10.5
	media±dev.st	27.2±8.24	-		0.02 ± 0.00	3.22±1.42	0.11 ± 0.06		0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01		0.01±0.00	10.2 ± 2.08

(continua)

	Campione	As	Cd		Cr	Cu	Hg		Ni	Pb		V	Zn
n.	Specie	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato	Limite	Misurato	Misurato
1	P. lividus	0.16	0.04		0.10	0.12	0.02		0.06	0.17	—	0.08	0.37
2	P. lividus	*	*		*	*	0.01		*	*		*	*
3	P. lividus	0.15	0.03		0.14	0.16	0.01		0.08	0.20	_	0.09	0.22
4	P. lividus	0.17	0.06		0.10	0.14	0.02		0.06	0.23	_	0.09	2.73
5	P. lividus	*	*		*	*	0.01		*	*		*	*
6	P. lividus	0.11	0.12	-	0.27	0.09	0.02	0.50	0.07	0.34	-	0.09	0.52
7	P. lividus	*	*		*	*	0.02		*	*		*	*
8	P. lividus	0.07	0.02		0.13	0.09	0.01		0.05	0.44	_	0.08	0.11
9	P. lividus	*	*		*	*	0.00		*	*		*	*
10	P. lividus	*	*		*	*	0.01		*	*		*	*
11	P. lividus	0.24	0.02		0.15	0.21	0.01		0.09	0.12	-	0.10	0.56
12	P. lividus	*	*		*	*	0.01		*	*		*	*
	media±dev.st	0.15 ± 0.06	0.05 ± 0.04		0.15 ± 0.06	0.14 ± 0.05	0.01 ± 0.00		0.07 ± 0.01	0.25 ± 0.12		0.09 ± 0.01	0.75 ± 0.98

4. VALUTAZIONE DELLO STATO CHIMICO

L'indagine per la valutazione dello stato chimico dell'area marino-costiera di Rosignano svolta dall'IAMC CNR nel periodo 2015-2016, ha riportato il mancato raggiungimento dello stato chimico "BUONO". In particolare, sono stati evidenziati superamenti degli SQA per Hg nella matrice sedimento (Tab. 2/A del D.Lgs 172/2015), e per Cd, Ni, Pb nella matrice acqua (Tab. 1/A del D.Lgs 172/2015). Nella matrice sedimento sono state rilevate concentrazioni elevate anche per Cr totale ed As, appartenenti all'elenco delle sostanze non prioritarie (Tab. 3/B del D.Lgs 172/2015) e per l'esaclorobenzene (Tab. 3/A del D.Lgs 172/2015) (IAMC-2017).

Alla luce di questi risultati, è stato stabilito di effettuare un campionamento per le analisi della matrice sedimento e acqua nella suddetta area marino-costiera (come previsto dall'AIA N. 0000177 del 07/08/2015) per la valutazione dello stato chimico del corpo idrico antistante lo stabilimento Solvay. A tal fine è stata 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.* Nello specifico è stato seguito il seguente protocollo:

- misura delle concentrazioni in <u>colonna d'acqua</u> delle sostanze riportate nella Tabella 1/A del sopracitato decreto legge. I valori ottenuti sono confrontati con gli standard di qualità ambientale, espressi come concentrazioni massime ammissibili (SQA-CMA), relativi alle "altre acque di superficie" (colonna 7). Nei casi in cui gli SQA-CMA non siano applicabili, si considereranno gli SQA-MA della colonna 5, come previsto dalla normativa. Tali valori si riferiscono alla concentrazione media annua, che, relativamente ad alcuni parametri, la normativa considera tutelanti in riferimento a picchi di inquinamento di breve termine, poiché sensibilmente inferiori ai valori derivati in base alla tossicità acuta.
- misura delle concentrazioni <u>nei sedimenti</u> delle sostanze indicate nella Tabella 2/A e confronto dei valori misurati con gli standard di qualità ambientale relativi ai sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione.

Inoltre, nella matrice sedimento vengono misurate le concentrazioni di alcune sostanze non appartenenti all'elenco di priorità, riportate in Tabella 3/B, ed alcuni dei parametri inseriti nella Tabella 3/A, che stabilisce gli SQA ai fini della selezione dei siti per l'analisi della tendenza. Tali dati vengono acquisiti al fine di ottenere ulteriori elementi conoscitivi utili al monitoraggio e per confronto con i risultati dei monitoraggi pregressi.

4.1 Campionamento

Ai fini della determinazione dello stato chimico del corpo idrico antistante lo stabilimento Solvay, è stato effettuato il campionamento e l'analisi delle matrici sedimento e acqua nella suddetta area marino-costiera. Le stazioni di campionamento selezionate sono state le stesse del precedente studio nel periodo 2015-2016.

I campionamenti sono stati effettuati nel mese di settembre 2018, ed hanno interessato 3 stazioni sia per i sedimenti (B3, B4, R014; Fig. 36, Tab. 24) che per le acque (Fig. 37, Tab. 25). La stazione R014, corrisponde a quella denominata Rosignano-Lillatro nei precedenti monitoraggi ARPAT.

I campioni di sedimento sono stati prelevati in duplice replica tramite l'utilizzo di carotieri manuali in immersione ARA e successivamente omogenizzati e mantenuti a T=-20°C, sino al momento delle analisi. Le acque superficiali sono invece state campionate con l'ausilio di una bottiglia Niskin. Le aliquote destinate alle differenti analisi sono state pretrattate e conservate secondo le modalità riportate in Tabella 26.



Figura 36: Mappa delle stazioni di campionamento dei sedimenti superficiali per la valutazione dello stato chimico dell'area-studio

Data campionamento	Stazione	Lat.	Long.	Profondità della stazione (m)		
05/09/2018	B3	43°22.7466'N	10°24.8540'E	19.0		
05/09/2018	R014	43°23.3835'N	10°24.3426'E	23.7		
05/09/2018	B4	43°22.6897'N	10°23.8340'E	28.0		

 Tabella 24: Coordinate geografiche e profondità di campionamento dei sedimenti superficiali



Figura 37: Mappa delle stazioni di campionamento delle acque per la valutazione dello stato chimico dell'area-studio

Data	Stazione	Coordinate	Profondità (m)	Quota Campionata	HgT disciolto	MeHg	Metalli disciolti	VOC	Composti organici
05/09/2018	A1	43°23.65'N 10°23.57'E	29.8	superficie	х	x	х	X	х
05/09/2018	A4	43°23.15'N 10°24.61'E	21.4	superficie	Х	х	х	х	X
05/09/2018	C2	43°22.34'N 10°24.92'E	19.7	superficie	X	x	X	x	Х

Tabella 25: Coordinate geografiche e profondità delle stazioni di campionamento delle acque ed aliquote prelevate per ciascuna analisi

Campione	Volume (ml)	Contenitore	Pretrattamento	Conservazione
HgT disciolto	100	Vetro doppio tappo	Filtrazione (0.45 µm) BrCl (0.5 ml)	T amb
MeHg	500	Vetro doppio tappo	H ₂ SO ₄ (1 ml)	Buio T=4°C
Metalli disciolti	1000	kartell	Filtrazione (0.45 µm) 1%HNO ₃	T amb
Composti organici	1000	Vetro scuro		Buio T=4°C
VOC	25	Vial vetro con tappo a vite e setto		Buio T=4°C

Tabella 26: Pretrattamento e conservazione dei campioni di acqua

4.2 ANALISI CHIMICHE DI SEDIMENTI E ACQUE

4.2.1. Determinazione delle concentrazioni di mercurio totale nei sedimenti

Le concentrazioni di mercurio totale (Hg) sono state determinate su campioni di sedimento essiccati in stufa a T=35°C e polverizzati in un mortaio d'agata. Le determinazioni sono state eseguite mediante analizzatore diretto (Direct Mercury Analyzer Tricell DMA-80) in accordo con la metodica analitica EPA 7473. Una matrice certificata (MESS-3; Hg= 0.091 ± 0.009 mg/Kg) è stata analizzata per ogni set di 10 campioni per verificare la precisione (> 6%, RSD%, n=3) e l'accuratezza (% errore= 5 - 10%) della metodica analitica.

4.2.2. Determinazione delle concentrazioni di metalli (As,Cd, Cr_{totale}, Pb) nei sedimenti

La determinazione delle concentrazioni dei metalli (As, Cd, Cr_{totale} e Pb) è stata effettuata utilizzando uno spettrometro ad emissione atomica con sorgente al plasma (ICP-AES, iCAP6000 Thermo), previa mineralizzazione dei campioni con attacco acido totale in forno a microonde (Discover CEM). La mineralizzazione è stata condotta seguendo il metodo EPA 3052 per l'attacco acido totale di sedimenti e rocce. Un'aliquota di circa 0.250 g di campione, essiccato e pestato, è stata posta nei vessels, a cui è stata aggiunta una miscela acida (2cc di acqua MillQ; 6cc di acido nitrico (HNO₃); 2cc di acido cloridrico (HCl), 2cc di acido fluoridrico (HF). I campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di riscaldamento graduale con una fase finale di mantenimento della T=190 \pm 5 °C per un t=30 ± 5 min. Una volta raffreddati, a ciascun campione sono stati aggiunti 10 cc di H₃BO₃ al 4% per tamponare l'acido fluoridrico utilizzato nell'attacco e per stabilizzare in soluzione alcuni composti (per es. i floruri) che altrimenti precipiterebbero. 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 sul campione (RSD%; n=3) è risultata migliore del 4%. L'accuratezza, calcolata come % errore della lettera dello standard di riferimento internazionale (PACS-2) rispetto al suo valore certificato, è risultata tra 5-15%.

4.2.3. Determinazione delle concentrazioni di IPA e pesticidi nei sedimenti

La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e dei pesticidi nei sedimenti marini è avvenuta attraverso tre passaggi fondamentali:

- Estrazione degli IPA/PESTICIDI (metodo EPA 3545A)
- Purificazione (metodo EPA 3620)
- Determinazione con GC/MSMS (metodo EPA8270 e EPA 8081)

Estrazione. L'estrazione dai sedimenti è stata effettuata in conformità al metodo EPA 3545, utilizzando un'apparecchiatura di estrazione automatica ad alta pressione (ASE200-DIONEX). Circa 3 g di campione secco, pesati con una bilancia analitica a 4 cifre decimali, sono stati miscelati con una fase disperdente inerte (Extrelut NT) ed infine, posti negli appositi reattori di estrazione in acciaio inox.

I parametri strumentali dell'ASE sono stati:

- solvente: Acetone:Esano (20:80),
- temperature :100°C,
- pressione :1500 psi,
- tempo di mantenimento: 5 min,
- volume di lavaggio: 60% del volume di riempimento,
- tempo di spurgo: 60 s,
- numero di cicli: 1.

Purificazione. La purificazione dai composti sulfurei è avvenuta in conformità al metodo EPA 3620. In una provetta sono stati posti 30 ml della soluzione di estrazione con 200 mg di rame granulare, il volume è stato ridotto a circa 2 ml con l'ausilio di un rotavapor, la soluzione pre-

concentrata è stata purificata usando una colonna pre-impaccata tipo SPE SIL da 6 ml per 1000 mg caricata con 2 g di sodio solfato anidro. La cartuccia SPE è stata essiccata e i composti organici eluiti con 5 ml di Esano. L'eluato è stato portato quasi a secchezza sotto flusso di azoto e, successivamente, è stato aggiunto 1 ml di esano contenente 50 ppb di standard interno costituito da una miscela di IPA-Deuterati. Infine, questa soluzione è stata posta in vials e iniettata mediante autocampionatore nel GC/MSMS.

Determinazione. La determinazione degli IPA e dei Pesticidi organici è avvenuta, in conformità al metodo EPA 8270D e EPA 8081, usando un GC/MSMS composto da un gascromatografo TRACE 1310 accoppiato con lo spettrometro di massa TSQ 8000 e autocampionatore Triplus RSH.

Per valutare l'accuratezza del metodo sono state calcolate le percentuali medie di recupero di spike opportunamente effettuati su campioni di sedimento. Il recupero medio, calcolato sulla base di 3 repliche di una miscela degli IPA deuterati miscelati sugli stessi sedimenti analizzati, è stato di circa 86% $\pm 11\%$. Il recupero medio calcolato sulla base di 3 repliche della miscela di pesticidi spiked, è stato mediamente del 81% $\pm 9\%$.

4.2.4. Determinazione delle concentrazioni di policlorobifenili (PCB) nei sedimenti

<u>Principio del metodo</u>. I PCB sono estratti da campioni di sedimento precedentemente essiccato all'aria setacciato e pestato, con una miscela di Esano ÷ Acetone 80:20, concentrati a circa 1 ml, purificati su colonna Florisil ed analizzati in GC-Ion Trap in modalità MS-MS.

La procedura prevede lo spiking del campione in fase di preparazione con standard di estrazione (SS) composto da PCB-105 C13 ed interno (IS) composto da PCB-209 in grado di monitorare i valori del recupero dei diversi analiti nelle varie fasi di lavoro (estrazione, purificazione ed analisi).

Procedimento. La prima fase prevede un'estrazione mediante ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor Dionex) secondo il metodo **EPA 3545A** (*Pressurized fluid extraction*).

2 g di campione essiccato all'aria (granulometria < 2 mm), pesati con la precisione di ± 0.01 g, vengono trasferiti insieme a 2 g di terra di diatomee e 2 g di rame in un tubo d'estrazione in acciaio da 33 ml per ASE a cui viene aggiunto 1 ml di standard SS. Si sottopone ad estrazione accelerata con una miscela Esano-Acetone 80:20 per pesticidi (miscela estraente).

L'estratto raccolto in una *vial* in vetro scuro da 40 ml viene completamente portato a secco mediante TurboVap II sotto corrente di azoto anidro. Si riprende il campione con 1 ml di una miscela Esano: Isoottano 1:1 per pesticidi.

Si effettua una purificazione del campione secondo metodo **EPA 3620C** (*florisil clean up*): l'estratto viene trasferito su colonna Florisil da 1g-6ml contenente uno strato di sodio solfato anidro di 1 cm (previamente attivata con 10 ml di esano per pesticidi) ed eluito con 20 ml di Esano: isottano 1:1 che vengono raccolti in una *vial* e concentrati a circa 1 ml. L'eluato è infine trasferito in una *vial* da 1 ml per autocampionatore dove è portato completamente a secco mediante corrente di azoto e ripreso con 100 µl della miscela standard IS.

Condizioni gascromatografiche:

- Temp. Max di esercizio della colonna: 350°C
- Gas di trasporto: He; Flusso: 1.4 ml/min
- Modalità Iniettore: Splitless; Splitless time 1.50 min; Temp. Iniettore: 250°C
- Temp. Detector: 300°C
- Volume di iniezione: 1µl

La concentrazione finale è riferita alla sommatoria dei seguenti congeneri (D.Lgs 172/2015):PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180.

I campioni in cui è stata riscontrata la presenza di zolfo elementare, sono stati trattati ulteriormente, prima dell'analisi, come da metodo **EPA 3660B** (*sulfur clean up*)..

4.2.5. Determinazione delle concentrazioni di mercurio presente in fase disciolta nei campioni di acqua

Le metodiche analitiche e le strumentazioni utilizzate per la determinazione delle concentrazioni di mercurio in fase disciolta (DHg) nei campioni di acqua sono descritte nel paragrafo 3.2.1.

4.2.6. Determinazione delle concentrazioni di As, Cd e Pb presenti in fase disciolta in acqua

Sono state determinate le concentrazioni di As, Cd e Pb presenti in fase disciolta nei campioni di acqua. Le analisi sono state effettuate sul campione, precedentemente filtrato e stabilizzato (Tab. 15) e diluito 1:5 con acqua millQ acidificata (1%HNO₃ e HCl), utilizzando un ICP-MS con cella di reazione (Thermo Fisher-iCAP-Q). La precisone analitica è risultata migliore del 3% (RSD%; n=3).

L'accuratezza, calcolata sulla base dell'analisi dello standard di riferimento internazionale NASS-5, è risultata tra 10-15% (% errore).

4.2.7 Determinazione delle concentrazioni di IPA e pesticidi in acqua

La determinazione dei composti organici semi-volatili e non volatili dall'acqua di mare avviene con una tecnica del tipo LSE (*Liquid Solid Extraction*) e impiega, come fase solida estraente, una membrana di 47 mm caricata con una fase tipo C18. Questo metodo permette di concentrare gli analiti dall'acqua anche sino a 10.000 volte.

La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici e dei pesticidi nei campioni di acqua di mare è avvenuta attraverso due passaggi fondamentali:

- Estrazione degli IPA/PESTICIDI (conforme al metodo EPA 3545)
- Determinazione con GC/MSMS (metodo EPA8270 e EPA 8081)

Estrazione. In particolare, l'estrazione degli IPA e dei Pesticidi dai campioni è stata effettuata, utilizzando una membrana BakerBond, del tipo C18 da 47 mm, un apparato a sei posizioni, con un sistema di aspirazione con pompa da vuoto. La metodica estrattiva è stata eseguita secondo le fasi (pulizia, condizionamento del disco, estrazione, eluizione, essiccazione) riportate qui di seguito.

Operazione	Quantità o tempi	Solventi
Lavare la membrana	10 ml	DCM (CH ₂ Cl ₂)
Essiccare la membrana	2 min	con pompa da vuoto

1. Pulizia della membrana

2. Condizionamento

Operazione	Quantità o tempi	Solventi
Step 1	10+20 ml	MeOH (CH ₃ OH)
Step 2	20 ml	H ₂ O distillata
Step 3(spike STD Rec 5ul)	20 ml	H ₂ O distillata

3. Estrazione

Operazione	Quantità o tempi	Solventi
Riempire la BakerBond con acqua	20ml	H ₂ O distillata
Versare il campione portato a pH 2, a cui sono stati aggiunti 5ml di CH ₃ OH	1000ml	
Lavare la membrana	20ml	H ₂ O distillata
Essiccare	5-10 minuti	pompa da vuoto

4. Eluizione

vials per GC

Operazione	Quantità o tempi	Solventi
In una provetta da 60 ml aggiungere 3	10ml	EtAc (EtilAcetato)
cucchiaini di Na ₂ SO ₄	10ml	EtAc:DCM(50/50)
	20ml	DCM
Essiccare	5 minuti	

5. Essiccazione dell'eluato

Operazione Versare l'eluato in una provetta pulita ed essiccare con l'aiuto di un Multivapor Dopo l'essiccazione eseguire il recupero con 1ml di Esano e versare il contenuto della provetta in una

Determinazione. La determinazione degli IPA e dei Pesticidi organici è avvenuta, in conformità al metodo EPA 8270D e EPA 8081, usando un GC/MSMS composto da un gascromatografo TRACE 1310 accoppiato con lo spettrometro di massa TSQ 8000 e autocampionatore Triplus RSH.

L'accuratezza del metodo è stata stimata sulla base del recupero medio di spike opportunamente effettuati su campioni di mare. Il recupero medio calcolato su 3 repliche di una miscela di IPA deuterati *spiked* sui campioni di acqua di mare analizzati, è stato del 73% \pm 6%. Il recupero calcolato sulla base di 3 repliche della miscela di pesticidi *spiked* è stato mediamente del 72% \pm 13%.

4.2.8. Determinazione delle concentrazioni di Pentaclorofenolo e di Alchilfenoli (nonilfenolo, ottilfenolo) in acqua

Un'aliquota di 200 μ l dell'estratto in esano della procedura per la determinazione degli IPA e Pesticidi in acqua di mare (metodo EPA 3545) è stata posta in una *vial* con inserto e, dopo averla portata a secco in corrente di azoto, sono stati aggiunti 20 μ l del derivatizzante BSTFA:TMCS (99:1) e 80 μ l di diclorometano (CH₂Cl₂) (fattore di concentrazione finale 1.000 volte).

Le suddette molecole, così derivatizzate sono state quantificate in GC/MSMS. I recuperi di *spike* effettuati su acqua di mare sintetica sono risultati mediamente dell'83%.

4.3 Risultati – Stato chimico

Nelle Tabelle 27 e 30 sono riportati i risultati delle analisi condotte sulle matrici sedimento ed acqua, per la determinazione dei parametri previsti dalle Tabelle 1/A e 2/A del D. Lgs 172/2015 (integrazione del D.M. 260/2010), ai fini della valutazione dello stato chimico dell'area marinocostiera di Rosignano. Nella Tabella 27, relativa alla matrice sedimento, sono altresì riportati i risultati delle analisi delle concentrazioni di As, Cr e PCB, non appartenenti all'elenco delle sostanze prioritarie (Tab. 3/B del D. Lgs 172/2015), e dell'esaclorobenzene inserito nella Tabella 3/A del decreto, che costituiscono elementi conoscitivi aggiuntivi per il monitoraggio di indagine, presi in considerazione anche negli studi pregressi. Tutte le analisi sono state condotte seguendo protocolli internazionali (US-EPA), indicati nelle tabelle suddette e brevemente descritti nel paragrafo 3.3.1.

In considerazione della complessità della matrice sedimento, ai fini della classificazione del buono stato chimico, uno scostamento, pari al 20% rispetto al valore SQA, è previsto dalla normativa.

Dall'analisi dei parametri chimici nella matrice sedimento, previsti dal D.lgs 172/2015 ai fini della valutazione dello stato dei corpi idrici (Tab. 2/A del D.Lgs 172/2015), sono stati verificati superamenti del valore SQA per il Hg nelle stazioni B4 e RO14 (Tab. 27). Questi risultati confermano i dati acquisiti nelle stesse stazioni di monitoraggio, nel periodo 2015-2016 (IAMC, 2017), mentre, nella stazione B3 il tenore di Hg è risultato inferiore al valore soglia, evidenziando un trend di miglioramento rispetto ai dati pregressi (Tab. 28). Concentrazioni che non soddisfano gli SQA sono state rilevate anche per Cr_{totale} e As, appartenenti all'elenco delle sostanze non prioritarie (Tab. 3/B del D.Lgs 172/2015) e per l'esaclorobenze (Tab. 3/A del D.Lgs 172/2015) (Tab. 27); tali anomalie sono state già evidenziate da ARPAT, durante il monitoraggio dei trienni 2010-2012 e 2013-2015, e da IAMC nel periodo 2015-2016 (Tab. 28,29). Per il Hg si osserva un trend di miglioramento durante il periodo complessivo di monitoraggio (2010-2018), che non si evidenzia per Cr e As (Tab. 28). Tuttavia, nonostante le concentrazioni misurate non soddisfino gli SQA, esse non si discostano dai valori di fondo naturale (VFN) relativi ai sedimenti dell'area di Rosignano (ARPAT, 2015), suggerendo un'origine solo in parte antropica, per tali metalli, come già ipotizzato nel precedente studio (IAMC, 2017).

L'analisi della matrice acqua non ha evidenziato superamenti degli SQA per nessuno dei parametri analizzati (Tab. 29). Questo indica un miglioramento dello stato chimico della colonna d'acqua rispetto al periodo 2015-2016, quando nelle stesse stazioni di monitoraggio sono stati verificati superamenti degli standard di qualità ambientale per Cd, Pb e Ni (IAMC, 2017; Tab. 31).

Tabella 27: Risultati delle analisi chimiche dei sedimenti espressi su peso secco (s.s.) e confronto con gli
standard di qualità ambientale (SQA). In grassetto sono evidenziati i parametri e le relative concentrazioni
che non soddisfano gli SQA delle tabs. 2/A, 3/A e 3/B del D Lgs 172/2015

Parametro	u.m.	Metodo	dl	SQA Tab. 2/A	SQA Tab. 3/A	SQA Tab. 3/B	B 3	B4	RO14		
			Met	alli				-			
Hg	,,	EPA 7473	0.01	0.30			0.14	0.48	0.61		
Cd	mg/kg s.s	EPA 3050b;	0.10	0.30			0.25	0.33	0.36		
Pb		3052; 6010c	3	30			5.2	14	17		
As	mg/kg	EPA 3050b;	2			12	2.9	7.7	17		
Cr	s.s	3052; 6010c	5			50	239	111	177		
Pesticidi											
HexaClBenzene	ug/kg s.s		0.03		0.40		0.45	0.80	0.61		
HexaClCycloHexane-a			0.10	0.20			<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
HexaClCycloHexane-b		EPA 3545A+3630C +	0.10	0.20			<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Lindano			0.10	0.20			<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Aldrin	ug/kg		0.05	0.20			<d1< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></d1<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Dieldrin	ss		0.10	0.20			<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
DDE(op+pp)		8270D+8081	0.05	1.80			0.21	0.24	0.28		
DDD(op+pp)			0.25	0.80			<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
DDT(op+pp)			0.50	1.00			<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
		Po	liciclici /	Aromatici							
Naphtalene	ug/kg	EPA	0.05	35			<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Antracene	SS	3545A+3630C +8270D	0.05	24			0.65	1.59	1.06		
		F	Policlor	obifenili							
Somma PCB*	ug/kg s.s	EPA 3545A+3620C	0.15			8	1.94	2.04	1.49		

*Il valore si riferisce alla somma dei congeri:28, 52, 77, 81, 101, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169 e 180

Tabella 28: Concentrazioni dei metalli misurate nei sedimenti della stazione Rosignano-Lillatro, neltriennio 2010-2012 e 2013-2015 (ARPAT), nel periodo 2015-2016 (IAMC-CNR) e nel presente studio. Inrosso sono evidenziate le concentrazioni superiori agli SQA riportati nelle tabelle 2/A, 3/A e 3/B del D.Lgs.172/2015

Stazione RO14 Rosignano- Lillatro matrice sedimenti	As (Tab. 3/A)	Cr _{totale} (Tab. 3/A)	Cd (Tab. 2/A)	Pb (Tab. 2/A)	Hg (Tab. 2/A)
SQA (mg kg-1 ss)	12	50	0.3	30	0.3
ARPAT, 2010	23	86	1.7	13	.1.1
ARPAT, 2011	18	61	0.4	12	.0.8
ARPAT, 2012	29	94	0.5	16	2.0
ARPAT, 2013	32	106	0.6	14	0.5
ARPAT, 2014	28	90	0.5	17	<0.1
ARPAT, 2015	21	75	0.5	15	0.6
IAMC, 2016	25	130	0.36	7.4	0.6
Questo studio (2018)	17	177	0.36	17	0.6

Tabell	a 29:	Conc	centra	azioni	superic	ori agl	i SQA	verificati	nella	matrice	sedimento	negli .	studi di
	тог	nitora	ggio	condo	tti da L	AS (ex	IAM	C) nel 201	6 e ne	el 2018 (presente s	tudio)	

	I	AMC 2016		IAS 2018			
	B3	B4	RO14	B3	B4	RO14	
As	9.7	10.1	25	2.9	7.7	17	
Cr _{totale}	161	86	130	239	111	177	
Hg	0.40	0.47	0.59	0.14	0.48	0.61	
Esaclorobenzene	< 1.5	1.7	< 1.5	0.45	0.80	0.61	

Tabella 30: Risultati delle analisi chimiche delle acque e confronto con gli standard di qualità ambientale(SQA) della Tab. 1/A del D Lgs 172/2015

Acqua									
	DI				rs. Campione				
Parametro	<i>u.m</i> .	Metodo	dl	172/2015 tab. 1/A	A1	A4	C2		
Hg		EPA 7473	0.01	0.07	0.03	0.02	<dl< td=""></dl<>		
Cd			0.02	0.2	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Ni		Metodo Interno	0.5	34	0.43	0.44	0.55		
Pb			0.5	14	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
TriClBenzeni			0.01	0.4	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
HexaClButadiene			0.005	0.6	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
PentaClBenzene			0.0005	0.0007	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
HexaClBenzene			0.005	0.05	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
HexaClCycloHexane			0.002	0.02	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Aldrin		-	0.001		<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Isodrin			0.002	5 0 005	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Endrin			0.002	Σ=0.005	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Dieldrin		-	0.01		<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Alachlor			0.01	0.7	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Atrazina		EPA 3545+EPA 8270+EPA 8081	0.05	2.0	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Simazina			0.05	4.0	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Chlorpyrifos			0.01	0.1	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Chlorfevinfos			0.05	0.3	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Endosulfan,a			0.002	0.004	0.001	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Endosulfan,b			0.002	0.004	0.003	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Trifluralin	µg/i		0.003	0.03	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
DDT totale			0.005	0.025	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Para-para DDT			0.006	0.01	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Naphtalene			0.0002	130	0.02	0.05	0.02		
Antracene			0.001	0.1	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Fluoranthene			0.0002	0.12	0.0006	0.0005	0.0004		
Benzo(b)Fluoranthene			0.001	0.17	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Benzo(k)Fluoranthene			0.001	0.17	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Benzo(a)Pyrene			0.001	0.027	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Benzo(ghi)Perylene			0.0002	8.2 10-4	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Benzene			0.02	50	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Diclorometano			0.01	20	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Triclorometano		ED4 5030C	0.01	2.5	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Tetracloruro di carbonio		EPA 3030C+ EPA 8260C	0.01	12	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
TricloroEtilene		EFA 8200C	0.02	10	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
TetraCloroEtilene			0.02	10	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
1,2DiCloroEtano			0.02	10	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Pentaclorofenolo			0.005	1	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Ottilfenolo		Metodo Interno	0.005	0.01	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Nonifenolo			0.0005	2	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		
Tributilstagno		:2006	0.001	0.0015	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>		

*Standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile (SQA-CMA) nelle "altre acque di superficie" (colonna 7 della tabella 1/A del D.Lgs 172/2015) che comprendono le acque dei corpi idrici marino costieri e di transizione. Quando in tabella è riportata la dicitura "non applicabile" riferita agli SQA-CMA, si fa riferimento ai valori SQA-MA (standard ambientale espresso come valore medio annuo, colonna 5 della tabella 2/A del D.Lgs 172/2015).

L'analisi dei parametri appartenenti all'elenco delle sostanze prioritarie riportati nelle Tabelle 1/A e 2/A del D.Lgs 172/2015 ha evidenziato il mancato rispetto dello standard di qualità ambientale fissato per il Hg nella matrice sedimento, e pertanto, in conformità a quanto riportato dall'Art.1, comma 2, lettera a) del suddetto decreto, **l'area marino-costiera di Rosignano viene classificata come corpo idrico a cui non è riconosciuto il buono stato chimico (NB) (Tab. 31).**

Tabella 31: Valutazione dello stato chimico dell'area marino-costiera di Rosignano relativa al presente studio (IAS 2018) e confronto con i risultati del monitoraggio del 2016. In grassetto sono evidenziati i parametri, previsti dalle Tabelle 1/A e 2/A del D.Lgs 172/2015 ai fini della valutazione dello stato chimico dei corpi idrici, per i quali sono stati verificati superamenti degli standard di qualità ambientale

Matrice	Stazione	<i>IAS 2018</i> Parametri >SQA	<i>IAMC 2016</i> Parametri >SQA
	B3	Cr	Hg
Sedimento	B4	Cr, Hg , esaclorobenzene	Cr, Hg , esaclorobenzene
	R014	As, Hg , Cr, esaclorobenzene	As, Hg , Cr
	A1		Cd, Pb
Acqua	A4		Ni, Pb
	C2		Cd, Ni, Pb
Valutazione dello stato chimico		NB	NB

5. CONCLUSIONI

Al fine di descrivere la situazione relativa alla qualità dell'ecosistema marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay in conformità all'incarico ricevuto, il presente studio riporta i risultati relativi alle tre campagne di indagine condotte da IAS-CNR nel periodo compreso tra settembre 2018 e febbraio 2020.

Per quanto riguarda le caratteristiche fisico chimiche delle acque, si assiste ad una variabilità prevalentemente di tipo stagionale dei parametri considerati tipiche di acque costiere del Mediterraneo; tuttavia dal confronto con dati pregressi si assiste ad un graduale cambiamento della colonna d'acqua con progressiva acidificazione, aumento medio delle temperature e conseguente riduzione dei tenori di DO, che sembrano principalmente riflettere gli effetti dei cambiamenti climatici che sempre più interessano la fascia costiera. La salinità si è mantenuta in media leggermente più elevata sebbene in linea con i valori misurati nei monitoraggi precedenti.

Come anche emerso in studi precedenti, un potenziale effetto della stagionalità e delle condizioni locali è evidenziato anche dai risultati relativi alle indagini dei SST, le cui concentrazioni (più basse in estate ed autunno) non hanno mostrato effetti significativi conseguenti ai cicli di produzione dello stabilimento Solvay, ma la cui dispersione piuttosto sembrava legata a fattori meteoclimatici su piccola scala quali ad esempio onde e vento.

Per quanto riguarda la presenza di mercurio in colonna d'acqua, le concentrazioni della frazione disciolta (DHg, μ g l⁻¹) sono risultati in quasi tutti i siti investigati in linea con gli SQA ad eccezione delle C2 e N1, entrambe situate a sud dello scarico, dove le concentrazioni rispettivamente registrate alla quote profonda e superficiale risultavano maggiori. Il monitoraggio effettuato ha evidenziato che l'area marina prospiciente lo stabilimento Solvay è caratterizzata dalla presenza di metilmercurio nelle acque, in una zona piuttosto estesa. In particolare le concentrazioni oscillavano tra valori inferiori al limite di rilevabilità (<dl) e 59.6 pg l⁻¹, con valori quasi sempre superiori al fondo rispetto alla superficie. In generale, si è assistito ad un aumento medio delle concentrazioni rispetto ai monitoraggi antecedenti, in particolar modo nelle campagne condotte nel 2018.Tuttavia, salvo particolari eccezioni, i valori rientrano nel range di concentrazioni registrate nell'area di Rosignano Solvay durante studi precedenti (IAMC-CNR, 2015-2017).

Le analisi chimiche di nitrito, nitrato, fosfato, silicato e ammoniaca, effettuate su campioni di acqua di mare prelevati sia in superficie che sul fondo hanno evidenziato una forte oligotrofia del sistema marino nell'area di studio, in relazione a entrambi i periodi di campionamento. A febbraio 2020,

ancora una volta probabilmente complici le condizioni meteorologiche e climatiche, si sono registrate le più basse concentrazioni di nutrienti tra le quali emerge una moderata variabilità nei tenori di N e P totale legata essenzialmente alla stagionalità dei periodi di campionamento e all'assenza di specifici pattern di distribuzione. In generale comunque sia la disponibilità di nutrienti così come le concentrazioni di clorofilla-a, le quali sono leggermente aumentate in media rispetto alle campagne precedenti, mostrano valori in linea con le condizioni di oligotrofia tipiche delle acque del settore occidentale del Mediterraneo.

I valori di TRIX denotano un peggioramento delle acqua immediatameti prospicienti lo scarico, ma nella quasi totalità dei casi, le variazioni dell'indice non hanno determinato una variazione dello stato di classificazione delle acque, che analogamente ai monitoraggi pregressi rientravano nella classe di qualità "BUONO"

Per quanto concerne l'analisi quali-quantitativa del fitoplancton, i risultati hanno messo in evidenza una maggiore abbondanza sia nel tempo che nello spazio dei gruppi classificati come Altro fitoplancton, seguendo un trend di crescita già in atto nel 2015 (IAMC-CNR, 2015-2017).

Dalle analisi condotte sulle abbondanze e sugli indici di diversità, è possibile descrivere fluttuazioni stagionali fitoplanctoniche correlate alle condizioni ambientali rilevate durante i campionamenti suggerendo che non vi sia un'influenza antropogenica sulla biodiversità della componente fitoplanctonica. Con il progressivo aumento delle concentrazioni di clorofilla-a, si è assistito ad una variazione generale dei valori EQB nell'area studiata, risultando in un giudizio di qualità "SUFFICIENTE" in 10 delle 12 stazioni campionate.

Le indagini relative alle concentrazioni dei metalli (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn) rinvenute nei tessuti delle specie campionate nelle campagne Solvay di settembre e novembre 2018 in generale non hanno mostrato valori al di sopra dei limiti previsti dal Regolamento (CE) 1881/2006 e mediamente inferiori a quelli riportati nelle campagne del precedente monitoraggio condotto sulle medesime specie (IAMC-CNR, 2015-2017).

Per quanto riguarda la valutazione dello stato chimico dell'area, l'analisi della matrice acqua non ha evidenziato superamenti degli SQA per nessuno dei parametri analizzati, denotando un miglioramento dello stato chimico della colonna d'acqua rispetto al periodo 2015-2016. Invece in riferimento ai sedimenti, le analisi hanno evidenziato un superamento degli SQA per Hg, Cr_{totale}, As ed esaclorobenzene sebbene i valori risultino confidenti con quelli riportati nei precedenti studi (ARPAT 2010-2012, 2013-2015; IAMC-CNR, 2015-2017) e con i valori di fondo naturale (VFN) relativi ai sedimenti dell'area di Rosignano (ARPAT, 2015).

Tuttavia, in accordo all'elenco delle sostanze prioritarie riportati nelle Tabelle 1/A e 2/A del D.Lgs 172/2015, il mancato rispetto dello standard di qualità ambientale fissato per il Hg nella matrice sedimento, ha portato a classificare l'area marino-costiera di Rosignano come corpo idrico a cui non è riconosciuto il buono stato chimico (NB).

6 BIBLIOGRAFIA

ARPAT, (2004) – La qualità delle acque marino-costiere in Toscana.

ARPAT (2005) — Monitoraggio marino costiero. Relazione finale attività giugno 2003 dicembre 2004. ARPAT. Firenze. marzo 2005: 101 pp.

ARPAT (2006 a) — Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della Toscana Attività gennaio 2005 - marzo 2006. Relazione finale. ARPAT. Firenze, luglio 2006: 92 pp.

ARPAT (2006 b) — Progetto Interreg IIIa Sardegna-Corsica-Toscana Moniqua "Monitoraggio della qualità delle acque e dell'ambiente marino. Relazione di sintesi dei tre anni di attività". ARPAT. Firenze. dicembre 2006: 122 pp.

ARPAT (2007) — Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della toscana. Attività luglio 2006 - gennaio 2007. Relazione finale marzo 2007: 85 pp.

ARPAT (2008) — Monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante.

ARPAT (2012) — Monitoraggio acque marino costiere della Toscana Anno 2012.

ARPAT (2013) — Monitoraggio acque marino costiere della Toscana Anno 2012 — Proposta di classificazione triennio 2010-2012 (D.Lgs. 152/06).

ARPAT (2014) — Qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano. Direttiva 2000/60/CE. ARPAT 2014.

ARPAT (2014) — Direttiva 2000/60/CE. Qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano.

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.

Bacci, E., Gaggi, C., Renzoni, A. (1994) — Evoluzione del tenore di mercurio nei sedimenti e negli indicatori biologici nel tratto di mare antistante lo stabilimento Solvay e C.ie di Rosignano (LI). Relazione finale Contratto di ricerca 90/93: 94 pp.

Bacci, E. e Gaggi, C. (1997) — Evoluzione del tenore di mercurio nei sedimenti e negli indicatori biologici nel tratto di mare antistante lo stabilimento Solvay e C.ie di Rosignano (LI). Relazione finale Contratto di ricerca 95/97, 40 pp.

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. Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. (Editors), (1999) – Methods of Seawater Analysis, Wiley-

VCH, Weinheim, 3rd edition.

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 pp..

IAMC-CNR (2017) — Studio ambientale sullo stato di salute dell'ambiente marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano M.MO (LI)

IAMC-CNR (2017) — Analisi ambientale dell'area marino-costiera antistante l'impianto industriale Solvay-Rosignano in riferimento alla prescrizione AIA N.0000177 (punto 3).

Legambiente (2007) — Lo stato dell'arte sulle riconversioni degli impianti cloro-soda in Italia. Roma, 15 ottobre 2007.

Margalef R. (1958) – Information Theory in Ecology. International, 3: 36-71. *Journal of General Systems*

Pielou E.C. (1966) — The Measurement of Diversity in different Types of biological Collections. *Journal of Theoretical Biology*, 13: 131-144 pp.

Shannon C.E., Weaver W. (1949) – The mathematical theory of communication. Urbana, University Illinois Press. (VI): 334-337.

Tessier E., Donard O.F.X., Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau (France). (2004) – Reactivity and Transfer of Tributyltin and Mercury in aquatic Environments. Université de Pau et de Pays de l'Adour, Pau (France): 291 pp.

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.