

# **PIANO DI MONITORAGGIO DELLO STATO DI SALUTE DELL'AMBIENTE MARINO NELL'AREA INFLUENZATA DALLO STABILIMENTO SOLVAY DI ROSIGNANO**



**Ottobre 2023**

## INDICE DEGLI ARGOMENTI

<b>1. PREMESSA</b>	<b>3</b>
<b>2. INDAGINE DELLA COLONNA D'ACQUA</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Chimica e parametri fisico-chimici della colonna d'acqua</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Ecotossicologia della colonna d'acqua</b>	<b>12</b>
<b>2.2.1 Bioaccumulo e biomarkers nei mitili</b>	<b>12</b>
<b>2.2.1 Bioaccumulo nella rete trofica e biomarkers in specie ittiche</b>	<b>13</b>
<b>2.3 Biologia della colonna d'acqua: comunità di fitoplancton e zooplancton</b>	<b>14</b>
<b>3. INDAGINE DEL SEDIMENTO</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Chimico-fisica dei sedimenti</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Ecotossicologia dei sedimenti</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Biologia dei sedimenti</b>	<b>20</b>
<b>3.3.1 Analisi dei sedimenti e analisi dei popolamenti bentonici: macrozoobenthos</b>	<b>20</b>
<b>3.3.2 Analisi dei popolamenti bentonici: coralligeno</b>	<b>22</b>
<b>3.3.3 Analisi dei popolamenti bentonici: prateria di Posidonia oceanica e cartografia Side Scan Sonar</b>	<b>23</b>
<b>4. VALUTAZIONE DELLO STATO CHIMICO</b>	<b>28</b>
<b>5. CRONOPROGRAMMA</b>	<b>29</b>
<b>6. RESTITUZIONE DEI RISULTATI</b>	<b>31</b>

## ***1. PREMESSA***

In data 02/10/2017 la Società Solvay Chimica Italia S.p.A. - Stabilimento di Rosignano Marittimo (LI), ha trasmesso all'Autorità Competente lo studio di verifica dello stato di salute dell'ambiente marino *“Studio ambientale sullo stato di salute dell'ambiente marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano M.mo (LI)”*, effettuato da IAMC-CNR (ora IAS-CNR) per conto di Solvay, in adempimento a specifica prescrizione del Parere Istruttorio Conclusivo (PIC) allegato al Decreto di AIA N. 177 del 07/08/2015.

A seguito di tale studio, sotto commissione della Società Solvay Chimica Italia S.p.A., IAS-CNR avvia un programma di monitoraggio, con cadenza biennale, per il decennio 2018 - 2028, per monitorare lo “Stato Ambientale”, attraverso la valutazione dello “Stato Ecologico” e dello “Stato Chimico” del tratto di mare antistante lo stabilimento di Rosignano Solvay (Livorno). Le attività svolte e le risultanze relative al primo biennio di monitoraggio (2018-2020) sono riportate nel documento *“Monitoraggio dello Stato di salute dell'ambiente marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano M.mo (LI) – Novembre 2020”*.

Tale indagine rispondeva alle prescrizioni formulate nel PIC (AIA N. 177 del 07/08/2015): *“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”; 2) Il gestore dovrà trasmettere, con cadenza biennale, gli esiti della verifica effettuata sulla base del sistema di monitoraggio nel precedente punto 1.*

Sulla base delle informazioni emerse dai suddetti studi, è stato emesso dalla Commissione Istruttoria AIA-IPPC, in data 28 luglio 2021, il Parere Istruttorio Conclusivo in merito all'istanza di riesame complessivo dell'AIA N. 177 del 07/08/2015 (Procedimento Istruttorio ID 127/10032). In particolare, al **punto 30** del documento si cita quanto segue:...*“Alla luce dello studio sullo stato di salute dell'ambiente marino nell'area influenzata dalle attività dello stabilimento (previsto dal DM 177/2015 e smi) il Gestore dovrà aggiornarne con cadenza biennale, secondo modalità concordate con ISPRA e ARPAT, le risultanze di tale studio, con particolare riferimento all'analisi comparativa con lo stato originario, e contenente gli scenari attuali e futuri relativamente alle componenti biotiche e abiotiche del tratto di mare considerato”*.

Su richiesta della società Solvay S.p.A., è stata redatta dall'Istituto per lo Studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità (IAS) del CNR, una nuova proposta di piano di monitoraggio, contenuta nel documento: *“Proposta per il monitoraggio dello stato di salute dell'ambiente marino nell'area influenzata dallo stabilimento Solvay di Rosignano- aprile 2022”*, formulata per rispondere in maniera puntuale ed approfondita a quanto richiesto dal sopracitato PIC (Procedimento Istruttorio ID 127/10032) e contenente le integrazioni concordate con ISPRA e ARPAT nel corso di diverse riunioni tecniche e sulla base della nota da loro redatta *“Valutazione degli studi del CNR (IAMC) sullo stato di salute dell'ambiente marino nell'area potenzialmente influenzata dalle attività dello stabilimento Solvay di Rosignano (LI) - Indicazioni operative per l'aggiornamento dello studio di base (ottobre 2021)”*. Il programma di monitoraggio è stato sottoposto alla valutazione da parte del Gruppo di Lavoro multidisciplinare ISPRA-ARPAT, il quale ha fornito ulteriori indicazioni tecniche (nota prot. n. 46199 del 12/08/2022), sulla base delle quali il CNR-IAS ha redatto un nuovo documento: *“Piano di monitoraggio dello stato di salute dell'ambiente marino nell'area influenzata dallo stabilimento Solvay di Rosignano”* (novembre 2022). Tale documento è stato successivamente integrato con le richieste formulate da ISPRA-ARPAT con nota prot. n.00025329-2023 del 11/05/2023. Infine, il piano di monitoraggio è stato implementato sulla base dell'ultima nota tecnica ISPRA-ARPAT (prot. n.0035277 del 21/06/2023), comportando un importante ampliamento delle attività previste, sia in termini di parametri da monitorare che di frequenza di campionamento.

È da evidenziare che il susseguirsi delle richieste di integrazioni ricevute, in particolare quelle degli ultimi mesi, ha rallentato l'organizzazione e l'avvio delle attività così come previste dal cronoprogramma del piano di monitoraggio inizialmente concordato.

Nel presente documento è descritto il piano di monitoraggio ambientale da effettuare nell'area influenzata dallo stabilimento Solvay di Rosignano, formulato in via definitiva, a valle delle riunioni tecniche condotte con ISPRA e ARPAT e sulla base delle note da loro redatte. Stazioni e parametri di monitoraggio sono stati scelti tenendo conto delle risultanze derivanti dagli studi pregressi, imposti dagli organi di vigilanza nazionali (prescrizioni AIA) e dalle agenzie di controllo regionali e nazionali (ARPAT e ISPRA, rispettivamente), in relazione all'ottemperanza alle normative ambientali vigenti (DM 260/2010 e D.Lgs 172/2015). Tale approccio permetterà la

comparabilità dei dati che si otterranno con quelli pregressi e di ricostruire un trend temporale dell'impatto industriale nell'area marina oggetto di studio.

Vengono qui riportati i dettagli tecnici e le tempistiche relative alle diverse attività che si prevede di svolgere, allo scopo di valutare lo "stato di salute ambientale" dell'area marino-costiera antistante lo stabilimento industriale Rosignano Solvay (Livorno), attraverso la valutazione dello "Stato Ecologico" e dello "Stato Chimico". Lo studio prevedrà indagini su matrici ambientali e biologiche, con un approccio integrato e multidisciplinare e nell'osservanza delle normative vigenti, in particolare: 1) indagini di parametri chimici, fisico-chimici, biologici ed ecotossicologici della colonna d'acqua e del sedimento; 2) studio dei popolamenti bentonici (macrozoobenthos, coralligeno, prateria di *Posidonia oceanica*); 3) verifica del bioaccumulo dei contaminanti in mitili trapiantati e lungo la rete trofica ed analisi dei biomarkers; 4) valutazione dello stato chimico.

Si specifica che l'Istituto per lo Studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità in ambiente marino (IAS) del CNR ha specifiche competenze tecnico/scientifiche in tutti gli ambiti di studio di seguito analiticamente riportati.

Le metodiche di campionamento, preparazione ed analisi utilizzate per lo svolgimento delle diverse attività di indagine e per la misura dei parametri previsti faranno riferimento ai protocolli nazionali ed internazionali.

## **2. INDAGINE DELLA COLONNA D'ACQUA**

L'indagine della colonna d'acqua prevede il monitoraggio stagionale di parametri chimici, fisici e biologici opportunamente scelti per l'osservazione nel tempo dello stato di salute dell'ambiente nell'area marino-costiera antistante lo stabilimento industriale di Rosignano Solvay.

Le stazioni di campionamento ed acquisizione dati sono state individuate sulla base delle risultanze degli studi pregressi condotti nell'area investigata, delle caratteristiche dello scarico industriale principale “*Fosso Bianco*” e delle condizioni idrodinamiche della zona interessata.

Alcune delle stazioni di campionamento scelte sono coincidenti o molto prossime a quelle investigate negli studi precedenti condotti da ARPAT (*Monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay sull'ecosistema marino costiero circostante*, periodo 2006-2007; 2007-2008) e da IAS-CNR (precedentemente IAMC-CNR) (*Studio Ambientale sullo stato di salute dell'ambiente marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano M.mo (LI)* - Relazione Finale, Maggio 2017; “*Monitoraggio dello Stato di salute dell'ambiente marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano M.mo (LI)* – Novembre 2020”), consentendo così, la registrazione di un trend temporale dei parametri considerati.

### **2.1 Chimica e parametri fisico-chimici della colonna d'acqua**

Sono state selezionate un totale di 12 stazioni (Fig. 1, Tab. 1), di cui 11 distribuite lungo i seguenti transetti:

- 1) transetto costa-largo nell'area prospiciente lo scarico industriale (FB-S11-S12-C2);
- 2) transetto costa-largo lungo la direzione principale delle correnti (FB-B1-B3-A3-A4);
- 3) transetto parallelo al tratto di costa compreso tra Punta Lillatro e Pontile Pietrabiaca (M1-B1-S7-M2).

È stata inoltre individuata una stazione di bianco (N1) a sud dello scarico, ad una distanza di circa 3 km da costa, in un'area poco impattata dagli effluvi industriali, già presa in considerazione negli studi condotti precedentemente dal CNR.



Figura 1 – Mappa delle stazioni di campionamento della colonna d'acqua per analisi chimiche, chimico-fisiche e biologiche (fito e zooplancton). La stella rossa indica lo scarico a mare dello stabilimento industriale Solvay (*Fosso Bianco*).



Tabella 1- Coordinate delle stazioni di monitoraggio dei parametri chimici, chimico-fisici e biologici scelti per l'indagine della colonna d'acqua  
<sup>(1)</sup> stazione selezionata per campionamento verticale dello zooplankton

Stazione	Studi precedenti	Coordinate		Prof (m)	Distanza dallo scarico (m)	Parametri								
		Lat N	Lon E			Nutr	CTD	SST	Fitopl	Zoopl	Hg	MeHg	HCB	Parametri Tab. 1A D.Lgs 172/2015
FB		43°22.7358'	10°26.0502'	<5	150	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B1	CNR (stazione B3); ARPAT	43°22.7772'	10°25.9188'	<5	300	x	x	x	x	x <sup>(1)</sup>	x	x	x	x
B3	CNR; ARPAT (staz. Rosignano Lillatro)	43°22.8408'	10°25.6608'	7	657	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A3	CNR; ARPAT	43°22.9302'	10°25.3362'	15	1120	x	x	x	x	x	x	x	x	
A4	CNR; ARPAT	43°23.1515'	10°24.6144'	22	2171	x	x	x	x	x	x	x	x	
S11		43°22.6782'	10°25.8762'	<5	406	x	x	x			x	x	x	
S12		43°22.5300'	10°25.4514'	11	1042	x	x	x			x	x	x	
C2	CNR; ARPAT	43°22.3461'	10°24.9222'	20	1833	x	x	x			x	x	x	
N1	CNR	43°20.8142'	10°25.3659'	9	3791	x	x	x	x	x	x	x	x	
M1		43°22.904'	10°25.849'	<5	453	x	x	x			x	x	x	x
S7		43°22.2476'	10°26.1748'	7	991	x	x	x			x	x	x	x
M2	ARPAT	43°21.935'	10°26.3300'	<5	1590	x	x	x			x	x	x	



In ciascuna stazione verrà eseguito il campionamento delle acque in corrispondenza di una o due quote (superficiale e fondo, in relazione della profondità della colonna d'acqua), con l'ausilio di bottiglie Niskin. Le aliquote prelevate saranno opportunamente trattate e conservate sino alle analisi di laboratorio per la determinazione dei parametri di seguito elencati:

- Nitrati
- Nitriti
- Ammoniaca
- Azoto totale
- Fosforo reattivo (ortofosfato)
- Fosforo totale
- Solidi Sospesi Totali (SST)
- Mercurio totale in fase disciolta (HgT)
- Metilmercurio (MeHg)
- Esaclorobenzene (HCB)

Le attività di campionamento delle acque e la misura dei suddetti parametri saranno eseguite con cadenza stagionale in tutte le stazioni.

Nelle stesse stazioni, contestualmente al campionamento, verrà effettuata, con l'ausilio di una sonda multiparametrica e fluorimetrica, la misura, in continuo lungo l'intera colonna d'acqua, dei seguenti parametri chimico-fisici:

- Ossigeno disciolto
- pH
- Temperatura
- Torbidità
- Salinità
- Clorofilla a

Inoltre, nelle stazioni prossime allo scarico industriale (FB, B1, B3, M1, S7) verranno monitorati tutti i parametri previsti dalla Tab.1 del Dlgs. 172/2015, con cadenza mensile, almeno per il primo anno di indagine.

Nell'area compresa tra Punta Lillatro e il Pontile Vada, a seguito di verifica della reale fattibilità e del rilascio delle opportune autorizzazioni da parte della Capitaneria di Porto competente, verranno installate due sonde multiparametriche fisse per l'acquisizione delle misure in continuo dei principali parametri chimico-fisici (temperatura, torbidità, salinità, pH, Eh, clorofilla a) nella colonna d'acqua. Una sonda verrà posizionata in prossimità del Fosso Bianco (possibilmente ad una distanza < 300 m), l'altra verrà installata in un'area a circa 500 m in direzione sud dallo scarico, per il rilievo di un eventuale gradiente o comunque come stazione di controllo. Le coordinate esatte delle stazioni di installazione saranno definite in seguito.

Il posizionamento delle sonde multiparametriche risponde ad una precisa richiesta di ISPRA-ARPAT contenuta nella nota tecnica dell'agosto 2022. Si ritiene però che, vista la ridotta distanza tra loro, si possano fornire dati ridondanti; inoltre, trovandosi a così bassa profondità ed in un'area ad elevatissimo idrodinamismo, si prevede che l'acquisizione di misure possa risultare di dubbia o difficile interpretazione.

La realizzazione del sistema di boe dotate di sonda multiparametrica e la relativa strumentazione per la registrazione in continuo dei dati acquisiti, comprensiva dei sistemi di ancoraggio, saranno forniti da apposita ditta. Il CNR IAS sarà responsabile della elaborazione ed dell'analisi dei dati acquisiti.

In corrispondenza delle sonde saranno posizionati degli accumulatori passivi (DGT) specifici per la misura delle concentrazioni delle specie più disponibili dei metalli (As, Cd, Hg, Pb, Ni) e dell'HCB; gli stessi saranno posti anche in una stazione sita in corrispondenza del Pontile Vada (M3; Tab. 2), in un'area che non risente degli effluvi industriali e già presa in considerazione come stazione di controllo in studi precedenti. I dati chimici derivanti dalle analisi degli accumulatori passivi verranno acquisiti con cadenza stagionale, almeno per il primo anno di monitoraggio, in modo da poter essere associati alla misura degli altri parametri. Sulla base dei risultati ottenuti sarà pianificata la cadenza delle campagne di campionamento degli anni successivi.

Si fa presente che gli accumulatori passivi potranno essere posizionati in mare ed utilizzati per il previsto monitoraggio, solo o a seguito del rilascio delle specifiche autorizzazioni da parte delle autorità competenti e successiva installazione del sistema di ancoraggio delle sonde multiparametriche.

Tabella 2 –Stazioni per il posizionamento delle sonde multiparametriche fisse, degli accumulatori passivi e dei mitili

Stazione di monitoraggio	Studi precedenti	Coordinate		Prof (m)	SST	CTD	Mitili		Accumulatori passivi
		Lat N	Lon E				Biocumulo	Biomarkers	
Sonda 1 (in prossimità dello scarico)	ARPAT	da definire	da definire	<5 m	x	x	x	x	x
Sonda 2 (500 m a sud dallo scarico)	ARPAT	da definire	da definire	<5 m	x	x	x	x	x
M3 (Pontile Vada)	ARPAT (staz. RL05), CNR	43°21'305N	10°25'595E	<5 m	x	x	x	x	x

## **2.2 Ecotossicologia della colonna d'acqua**

### **2.2.1 Bioaccumulo e biomarkers nei mitili**

Nelle stesse stazioni di installazione dei campionatori passivi si effettuerà il *mussel watch* ( Tab. 2). I mitili trapiantati, provenienti da allevamenti presenti in aree a basso impatto antropico, resteranno esposti nelle stazioni di trapianto per un periodo compreso tra 4-6 settimane.

Nel primo anno di indagine, si effettuerà il *mussel watch* con cadenza stagionale, rivalutando la periodicità negli anni successivi in funzione della variabilità stagionale rilevata.

Sugli organismi verranno effettuate le analisi del bioaccumulo dei metalli pesanti, gli stessi misurati con la metodologia degli DGT e dell'HCB (Esaclorobenzene).

Sugli stessi organismi verrà effettuata la ricerca dei biomarkers, in particolare verranno analizzati quelli indicati dall'UNEP per i paesi della Convenzione di Barcellona (S.O.S., frequenza micronuclei, stabilità membrane lisosomiali, inibizione attività Acetil-colinesterasi).

Si fa presente, che come per i DGT, anche i mitili potranno essere posizionati solo o a seguito del rilascio delle specifiche autorizzazioni da parte delle autorità competenti e successiva installazione del sistema di ancoraggio delle sonde multiparametriche.

### **2.2.2 Bioaccumulo nella rete trofica e biomarkers in specie ittiche**

Analogamente a quanto effettuato nei monitoraggi precedenti, verranno prelevati nell'area compresa tra Punta Lillatro e Pontile Vada, possibilmente entro i 20-25 m di profondità, organismi invertebrati e vertebrati marini, per lo studio del bioaccumulo dei metalli pesanti all'interno dei loro tessuti, (cfr. D.M. 260/2010). Le stesse specie saranno campionate, se possibile, da una zona di controllo individuata a sud del pontile Vada, in cui l'effetto delle acque di scarico può presumibilmente considerarsi trascurabile.

Il campionamento delle specie di pesci, crostacei e molluschi (quando possibile sino a 10 esemplari per specie), sarà effettuato con l'ausilio di attrezzi da pesca da posta (tramagli e nasse), mentre il prelievo degli altri organismi invertebrati sarà effettuato manualmente in immersione ARA.

In considerazione del fatto che alcune delle specie indicate non sono oggetto di cattura commerciale, e del fatto che sono specifiche di aree strettamente costiere, dovranno essere richieste idonee autorizzazioni per l'effettuazione di pescate sperimentali nelle aree indicate.

Al fine di verificare l'impatto industriale sulla fauna ittica ed il trasferimento lungo la catena trofica, l'analisi prenderà in considerazione solo individui con ciclo di vita relativamente breve (esemplari di età inferiore a 2 - 3 anni) appartenenti ai generi e alle specie sottoelencati:

- *Paracentrotus lividus*
- *Scorphaena sp*
- *Mullus sp*
- *Squilla mantis*
- *Sepia officinalis*
- *Diplodus sp*
- *Serranus sp*

Sugli organismi prelevati saranno misurati i tenori di Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) ed HCB, accumulati nella polpa o nel muscolo degli organismi target.

Esemplari di pesci appartenenti ad alcune delle specie e dei generi sopra citati (*Scorphaena*, *Diplodus* e *Serranus*) verranno utilizzati per l'analisi delle risposte biologiche (biomarker); per questa parte dello studio saranno selezionati: 1) biomarkers di esposizione, in grado cioè di rilevare l'eventuale esposizione degli organismi a contaminanti organici (attività del Citocromo P450), a metalli pesanti (analisi delle proteine Metallotioneine), a contaminanti neurotossici (attività dell'acetilcolinesterasi) o genotossici (analisi dei micronuclei o della frammentazione del DNA) e 2) biomarker di effetto come quelli di stress ossidativo (es. attività di enzimi antiossidanti o livelli di molecole antiossidanti), in grado di rilevare l'insorgenza di effetti legati ad un potenziale impatto antropico nell'area di indagine.

Alcuni di questi biomarker potranno essere valutati, in via sperimentale, anche nelle altre specie di invertebrati in elenco, nonostante le evidenze scientifiche indichino una minore capacità di rispondere in maniera sensibile.

### **2.3 Biologia della colonna d'acqua: comunità di fitoplancton e zooplancton**

Il campionamento stagionale del fitoplancton e dello zooplancton sarà eseguito su un totale di 6 stazioni tra quelle già selezionate per la misura dei parametri chimici e fisico-chimici della colonna d'acqua (stazioni FB, B1, B3, A3, A4 e N1; Tab. 1; Fig. 1).

In particolare, per ciascuna stazione il fitoplancton verrà campionato nello strato superficiale e profondo tramite bottiglia Niskin, conservato in bottiglie di vetro scuro e fissato con aggiunta di una soluzione di Lugol. In laboratorio verrà, quindi, condotta l'analisi quali-quantitativa del fitoplancton tramite la composizione (genere e specie o comunque al massimo grado di determinazione tassonomica possibile) e l'abbondanza di ogni unità tassonomica (cell/L), riportando in particolare:

- numero di cellule/litro e specie (abbondanza e composizione) di *Bacillariophyceae* (o diatomee),
- numero di cellule /litro e specie (abbondanza e composizione) di *Dinophyceae* (o dinoflagellati),
- numero di cellule /litro e specie (abbondanza e composizione) di “altro fitoplancton” comprendente le classi *Chlorophyceae*, *Chrysophyceae*, *Cryptophyceae*, *Cyanophyceae*, *Dictyochophyceae*, *Euglenophyceae*, *Prasinophyceae*, *Prymnesiophyceae*, *Raphidophyceae* ed i Coccolitoforidi.

Lo zooplancton, invece, verrà campionato utilizzando un retino apposito, dotato di flussimetro per il calcolo del volume filtrato, in ogni stazione (6) e per ogni stagione (4), trainato dall'imbarcazione per almeno 5 minuti, e successivamente fissato e conservato in bottiglie in PVC con aggiunta di formalina tamponata. Nella stazione B1, posta entro i 300 m dallo scarico, ad una profondità di circa 5 metri, sarà effettuato il campionamento verticale dello zooplancton, come indicato nella nota ISPRA-ARPAT trasmessa in Ottobre 2021

In laboratorio verrà quindi condotta l'indagine quali-quantitativa dello zooplancton tramite analisi della composizione (genere e specie o comunque al massimo grado di determinazione tassonomica possibile) e dell'abbondanza di ogni unità tassonomica e, successivamente, saranno quindi calcolati gli indici di diversità e di abbondanza relativa.

### **3 INDAGINE DEL SEDIMENTO**

Per lo studio della matrice sedimento si adotterà un approccio multidisciplinare, che prevede, oltre all'analisi dei parametri indicati dalla normativa vigente, l'integrazione di analisi chimiche con quelle ecotossicologiche e biologiche.

Sono state selezionate in totale 14 stazioni (Fig. 3; Tab.3), per il campionamento dei sedimenti, 12 delle quali saranno disposte lungo i seguenti transetti:

- 1) transetto costa-largo, a partire dalla stazione costiera S1, prossima allo scarico, sino alla stazione denominata S6, sita alla profondità di circa 30 m (S1, S2, S3, S4, S5, S6);
- 2) transetto costiero, compreso tra Punta Lillatro e Pontile Vada (M1, S2, S7, M2, S10);
- 3) transetto intertidale, con le stazioni disposte ad una distanza progressiva dallo scarico (S1, S8, S9, S10).

Alcune delle stazioni sono state scelte in modo da permettere continuità nella registrazione di trend temporali nei sedimenti superficiali (S5, S6) e, quando possibile, in prossimità dei punti di prelievo delle acque e di posizionamento dei mitili e DGT, in modo da consentire una valutazione integrata dei risultati. Per questa ragione, in aggiunta alle stazioni lungo i transetti sopraindicati, sarà effettuato il campionamento dei sedimenti anche in prossimità della stazione di posizionamento dei mitili, M3, e della stazione Ro14, oggetto di studio sin dal 1984 (Fig. 2, Tab. 3).

Per il campionamento si utilizzerà un box-corer nelle stazioni con profondità compatibile al pescaggio dell'imbarcazione utilizzata, dove questo non sarà possibile, si procederà manualmente al prelievo di carote di sedimento, con l'impiego di OTS.



Tabella 3 – Coordinate delle stazioni di monitoraggio per studio dei sedimenti e parametri considerati

Stazione di monitoraggio	Studi precedenti	Coordinate		Prof. (m)	Distanza scarico (m)	Parametri						
		Lat N	Lon E			grain size	pH/Eh	Analisi mineralogica	T O C	Me Hg	Eco tox	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Hg, MeHg, Zn, HCB
RO14	CNR; ARPAT (stazione Rosignano Lillatro), Bacci et al. (1984, 1986)	43°23.400'	10°24.250'	25	2797	x	x	x	x	x	x	x
M1		43°22.904'	10°25.849'	<5	454	x	x	x	x	x	x	x
M2		43°21.935'	10°26.330'	<5	1590	x	x	x	x	x	x	x
M3	CNR	43°21.305'	10°25.595'	8	2833	x	x	x	x	x	x	x
S1		43°22.755'	10°26.141'	<5	51	x	x	x	x	x	x	x
S2		43°22.624'	10°25.988'	<5	359	x	x	x	x	x	x	x
S3		43°22.404'	10°25.730'	<5	894	x	x	x	x	x	x	x
S4		43°22.080'	10°25.350'	12	1682	x	x	x	x	x	x	x
S5	CNR (staz. NN13)	43°22.296'	10°25.574'	13	1182	x	x	x	x	x	x	x
S6	CNR (staz. 192)	43°21.346'	10°24.397'	29	3552	x	x	x	x	x	x	x
S7		43°22.248'	10°26.175'	7	991	x	x	x	x	x	x	x
S8		43°22.528'	10°26.256'	<5	496	x	x	x	x	x	x	x
S9		43°22.194'	10°26.452'	<5	1167	x	x	x	x	x	x	x
S10		43°22.355'	10°26.633'	<5	2782	x	x	x	x	x	x	x



Figura 2 -Mappa di campionamento dei sedimenti

### 3.1 Chimico- fisica dei sedimenti

I campioni di sedimento verranno prelevati dalle carote, in corrispondenza degli strati superficiali (corrispondenti alla deposizione più recente), intermedi e profondi (se lo spessore sedimentario recuperato lo permetterà). Nello specifico, verranno misurati i valori di Eh e pH, mentre i campioni saranno analizzati per la determinazione della granulometria, della mineralogia, dei contenuti di TOC e carbonati, delle concentrazioni di As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, MeHg e HCB.

Alla luce dei risultati ottenuti e dal loro confronto con i risultati pregressi, si potrà stabilire l'impostazione delle indagini per gli anni di monitoraggio successivi.

### 3.2 Ecotossicologia dei sedimenti

Sui campioni prelevati per le indagini chimiche verranno effettuate anche le analisi ecotossicologiche in modo da valutare la reale tossicità dei sedimenti (Tab. 3; Fig. 2).

I saggi abiologici saranno attuati secondo le indicazioni contenute nel Decreto Ministeriale 15 luglio 2016 n. 173 “*Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l’autorizzazione all’immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini*”. Il Decreto prevede l’applicazione di una batteria di biosaggi (minimo tre) che devono essere applicati uno sulla frazione solida e due sulla frazione liquida (elutriato 1:4) dei campioni di sedimento. La batteria finale risulterà quindi composta da tre saggi biologici, ciascuno appartenente ad una delle tre tipologie indicate nella Tabella 2.3 dell’Allegato Tecnico al D.M. 173/2016, come di seguito riportata:

-per la frazione solida: il saggio di inibizione della bioluminescenza del batterio marino *Vibrio fischeri*. Tale saggio indaga la tossicità acuta (30 minuti) e viene eseguito sulla frazione solida del sedimento in esame mediante l’applicazione del protocollo Microtox® Solid Phase Test (SPT) con la procedura Large Sample Method (Azur Environmental, 1995);

-per la fase liquida (elutriato): il saggio di inibizione della crescita algale su *Phaeodactylum tricornutum* (protocollo UNI EN ISO 10253:2006). Tale saggio prevede la valutazione della inibizione della crescita algale dopo 72 ore di esposizione statica al campione di sedimento (elutriato) in esame;

-per la fase liquida (elutriato)/saggio cronico: il saggio di embriotossicità (sviluppo larvale) sull’echinoide *Paracentrotus lividus*. In questo test vengono considerati gli effetti del campione in esame sullo sviluppo degli embrioni dopo 72 ore di esposizione (ISPRA Quaderni Ricerca marina 11/2017).

Nel caso in cui alcuni campioni presentino alle analisi granulometriche percentuali di pelite inferiori al 10%, in considerazione dei possibili falsi positivi (vedere Allegato Tecnico al D.M. 173/2016 paragrafo 2.3), il saggio su fase solida non verrà eseguito e verrà sostituito da un ulteriore saggio su fase liquida, nello specifico dal saggio di mortalità sui nauplii del crostaceo *Amphibalanus amphitrite* (Norma UNICHIM 2245/2011).

### **3.3 Biologia dei sedimenti**

#### **3.3.1 Analisi dei sedimenti e analisi dei popolamenti bentonici: Il macrozoobenthos**

Al fine di integrare le informazioni pregresse riguardo la componente macrozoobentonica, i campionamenti verranno effettuati, in una sola stagione, su un totale di n. 12 stazioni, disposte su 3 transetti costa-largo, lungo la fascia costiera tra punta Lillatro e il pontile di Vada (a partire dai 4-5 metri fino ad un fondale di 20 metri; Fig. 3) e parzialmente coincidenti con le stazioni già selezionate per la caratterizzazione chimica ed ecotossicologica. In particolare, un transetto (1) comprenderà le stazioni S2-S4-S5-S6 riportate in Fig. 2, mentre gli altri due transetti (2 e 3) saranno formati ciascuno da 4 stazioni, presumibilmente poste alla profondità di 5, 10, 15 e 30 m e selezionate sulla base dell'eterogeneità dei fondali indagati, già individuata nella carta delle biocenosi elaborata precedentemente dal CNR.

Al fine di identificare la tipologia di substrato e applicare la corretta strategia di campionamento bentonico, saranno effettuate ispezioni con ROV (o con operatore subacqueo alle profondità più basse) della zona costiera corrispondente ai 3 transetti sopracitati, a partire dalla batimetrica di 0 - 1m fino ad arrivare all'ultimo punto del transetto. In questo modo sarà possibile investigare diversi tipi di popolamenti, come quelli a matte morta o a fondo duro.

Per ogni stazione di prelievo sarà compilata una scheda riassuntiva in cui riportare le informazioni ad essa relative (coordinate e profondità di campionamento).



Figura 3 - Schema di transetti per il campionamento del macrozoobenthos

I campionamenti verranno effettuati in un'unica stagione, a bordo di un'imbarcazione e con l'ausilio di una benna Van Veen di 18 lt. I campioni, in ogni stazione, saranno prelevati in 3 repliche separate di almeno 5 lt cadauna: un'aliquota di circa 0,5 lt di sedimento verrà prelevata indisturbata per l'analisi granulometrica, mentre la restante aliquota, contenente lo zoobenthos, verrà setacciata con un crivo di maglia 0,5 mm. Il materiale trattenuto verrà quindi inserito in bottiglie in PVC contenenti una soluzione di acqua di mare e alcool al 70%.

In laboratorio saranno innanzitutto determinate le caratteristiche granulometriche del sedimento; lo zoobenthos verrà inizialmente sottoposto a *sorting* allo stereo-microscopio per la suddivisione nei vari raggruppamenti, per poi passare alla determinazione tassonomica, condotta al livello più basso possibile, sui gruppi di Molluschi, Policheti, Crostacei ed Echinodermi; i restanti gruppi verranno segnalati se massivamente presenti.

Saranno quindi calcolati gli indici di diversità e di abbondanza relativa ed infine calcolato l'EQB (indice M-AMBi) così come previsto nel DM 260/2010.

I dati raccolti, nelle stazioni di prelievo individuate, non potranno essere confrontati con quelli riguardanti i precedenti studi svolti dal CNR, trattandosi di aree e stazioni diverse e non potranno permettere l'analisi comparativa con lo stato precedente.

Eventuali confronti potranno essere fatti con dati sulla stessa area forniti da ISPRA e potranno consentire lo studio dell'evoluzione delle comunità bentoniche e possibilmente l'analisi di scenari attuali e futuri della componente macrozoobentonica nel tratto di mare considerato.

### 3.3.2 Analisi dei popolamenti bentonici - Coralligeno

I campionamenti e i rilievi per il coralligeno verranno effettuati in un'unica stagione (tra aprile e giugno), a bordo di un'imbarcazione, su n. 2 stazioni in prossimità delle secche di Vada (prof. – circa 35m), su coralligeno in parete (Fig. 4).

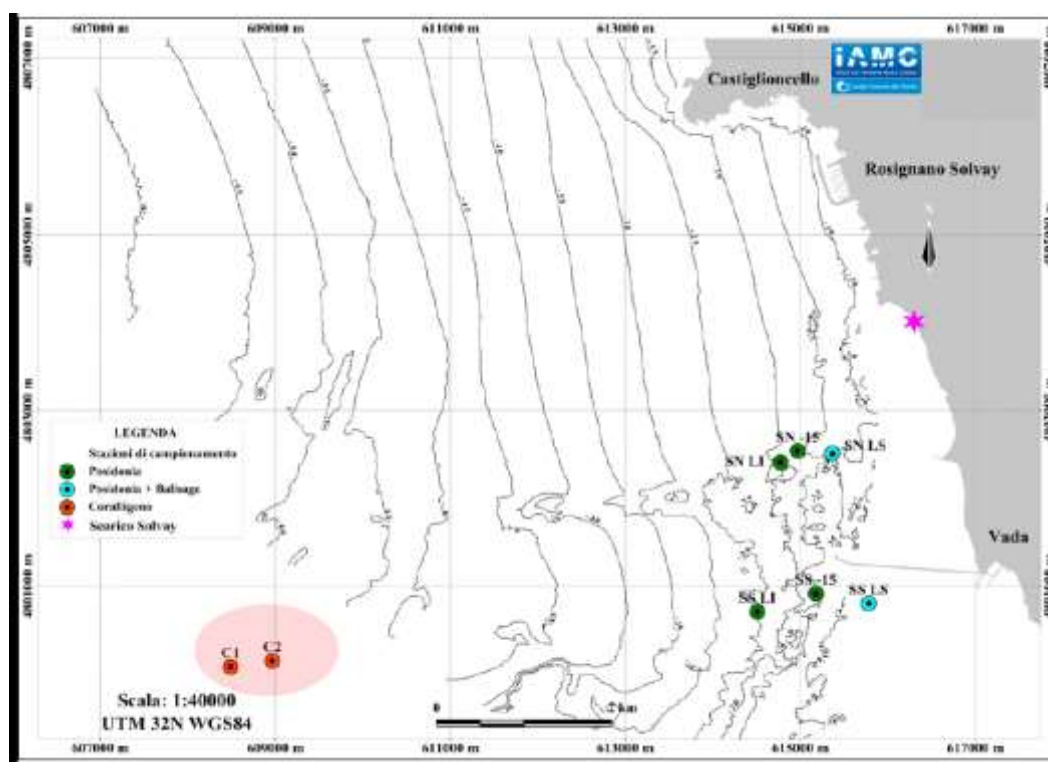


Figura 4 – Stazioni di campionamento del coralligeno (C1, C2)

Lo studio dei popolamenti del coralligeno si basa sull'analisi fotografica al fine di descrivere lo stato ecologico dei substrati rocciosi profondi. Mediante l'osservazione delle immagini fotografiche



standardizzate è possibile ottenere informazioni sia sulla presenza/assenza delle specie animali o dei gruppi algali, sia del grado di ricoprimento di questi.

La caratterizzazione del popolamento coralligeno mediante metodo ESCA seguirà le nuove linee guida ISPRA (Manuali e Linee Guida n.191/2020) e l'integrazione della componente animale (e quindi con la nuova lista specie e relativi valori di Sensitivity Levels) (MLG n.191/2020).

Infine, La caratterizzazione del popolamento coralligeno sarà integrata con il protocollo STAR di raccolta dati il quale prevede, oltre al campionamento fotografico utile all'applicazione dell'indice ESCA, anche una serie di rilievi *in situ* (consistenza matrice calcarea, altezza specie strato elevato, necrosi gorgonie, etc.) che consentono di integrare le informazioni fornite da ESCA sullo stato ecologico del coralligeno indagato.

### 3.3.3 Analisi dei popolamenti bentonici – prateria di *Posidonia oceanica* e cartografia Side Scan Sonar

Per l'EQB *Posidonia oceanica* ISPRA nel 2012 ha proposto un protocollo di campionamento che prevede l'analisi della prateria su 2 stazioni: una a -15 m e l'altra al limite inferiore. Per il calcolo dell'EQB si applica l'Indice PREI (*Posidonia oceanica Rapid Easy Index*), introdotto da Gobert et al. (2009). L'indice viene calcolato elaborando i dati relativi ai seguenti parametri: densità fogliare per fascio, biomassa degli epifiti, biomassa fogliare, profondità e tipologia del limite inferiore.

I campionamenti e i rilievi verranno effettuati in un'unica stagione, nel periodo considerato ottimale per questo tipo di studi (tra giugno e settembre, ISPRA, 2012- Scheda metodologica per il calcolo dello stato ecologico secondo la metodologia PREI).

I campionamenti e rilievi saranno effettuati a bordo di un'imbarcazione da ricerca e condotti su n. 3 stazioni x 2 transetti, corrispondenti ai siti di Solvay N e Solvay S, già considerati nello studio di base (IAMC-CNR 2017; Fig. 5), mantenendo quindi le stazioni originariamente previste e sulle quali sono presenti le "balise", permettendo quindi di confrontare i dati con quelli raccolti nel 2017.



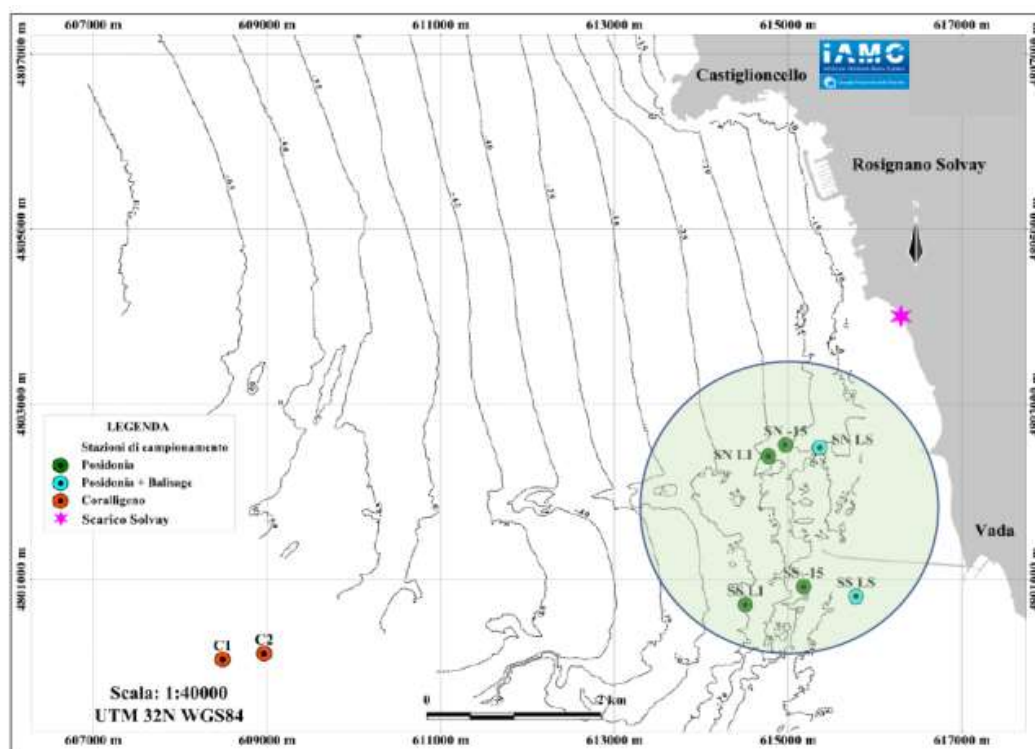
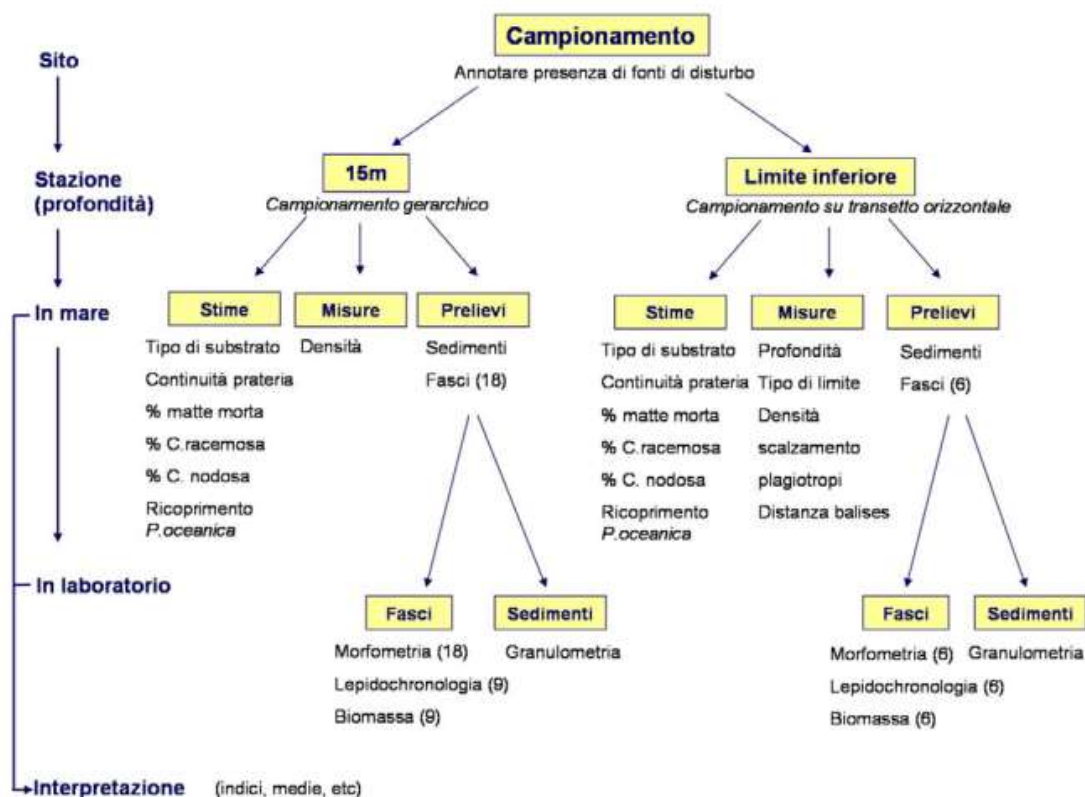


Figura 5 – Stazioni di campionamento delle praterie di *P. oceanica* (stazioni all'interno dell'area indicata in verde)

Sulle stazioni si applicheranno le metodologie di campionamento previste dal protocollo ISPRA del 2012, riportato di seguito:



I rilievi saranno realizzati in immersione con ARA tramite operatori subacquei specializzati in accordo con le “BUONE PRASSI PER LO SVOLGIMENTO IN SICUREZZA DELLE ATTIVITÀ SUBACQUEE DI ISPRA E DELLE AGENZIE AMBIENTALI” approvate dal Ministero del Lavoro e delle Politiche sociali nel 2013.

In campo e in laboratorio saranno valutati e registrati i seguenti parametri, così come richiesto:

- densità su quadrato 40X40 cm;
- profondità e tipologia del limite superiore;
- ricoprimento;
- continuità della prateria;
- scalzamento della prateria;
- portamento dei rizomi (%rizomi plagiotropi).
- analisi fenologica sui campioni raccolti;
- posizionamento di data logger per la registrazione in continuo di luce e temperatura;
- analisi dei metalli pesanti su scaglie e rizomi;

Inoltre, saranno valutati ed esaminati i seguenti ulteriori parametri, previsti dal protocollo ISPRA e necessari per il calcolo dell'indice PREI:

- granulometria;
- biomassa fogliare;
- biomassa degli epifiti;
- lepidocronologia;
- tipologia del limite inferiore;

Sarà inoltre condotta un'indagine cartografica sulla prateria di *Posidonia oceanica* localizzata nell'area compresa tra il Pontile di Vada e Castiglioncello, attraverso l'utilizzo di un Side Scan Sonar particolarmente adatto per indagini costiere. Per il posizionamento verrà utilizzato un sistema di posizionamento satellitare DGPS in modalità RTK, o analogo, per ottenere un grado di precisione nelle coordinate planimetriche di livello sub-metrico.

Il sistema utilizzato a correzione di immagine è un Side Scan Sonar che consente di ottenere ottime registrazioni del fondo marino grazie all'alta risoluzione ottenuta dalla triplice frequenza operativa, 100 kHz, 325 kHz e 780 kHz.

Si procederà inoltre ad alcune ispezioni dell'area costiera più direttamente influenzata dallo scarico (Fig. 7) mediante rilievi geofisici integrativi nonché survey con R.O.V. e operatori subacquei.

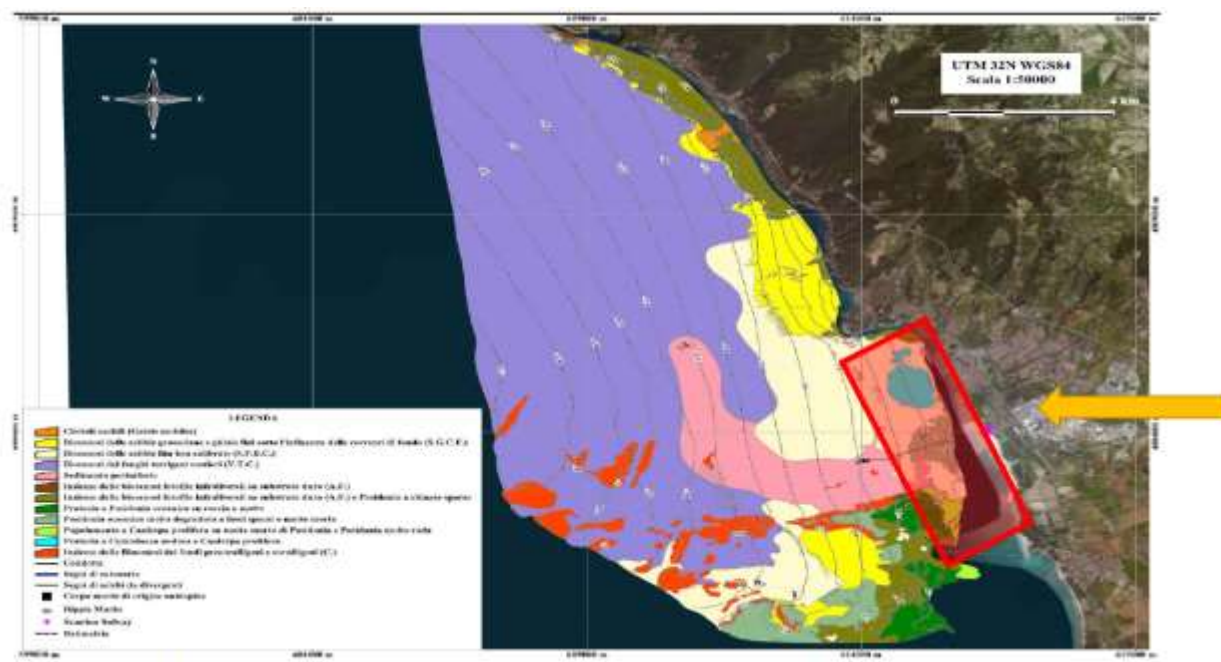


Figura 7 – Area soggetta ad influenza dello scarico (in rosso)

Laddove fosse presente prateria di *P. oceanica*, ne saranno analizzati i descrittori macrostrutturali, funzionali ed ecologici al fine di quantificare con maggiore dettaglio l'impatto dello stesso sull'habitat *P. oceanica*, secondo un gradiente di distanza dalla sorgente di disturbo.

I dati rilevati saranno poi elaborati in una carta delle biocenosi e della prateria di *Posidonia oceanica*.

#### **4. VALUTAZIONE DELLO STATO CHIMICO**

Ai fini della valutazione dello stato chimico del corpo idrico antistante lo stabilimento Solvay verrà effettuato un campionamento della matrice sedimento (stazione B4 Lat N, 43°22.689'; Long E 10°23.8340'E) ed acqua (stazione C2; 43°22.3461' Lat N, 10°24.9222' Long E), a cadenza annuale (Fig. 8).

Le stazioni di campionamento selezionate sono state oggetto di indagine negli studi pregressi (IAMC, 2017; IAS, 2020) e permetteranno dunque, la registrazione di un trend temporale dello stato chimico dell'area marina investigata.

I sedimenti di fondo saranno prelevati con l'ausilio di una benna Van Veen di 18 l e i campioni verranno conservati a T= -20°C, sino al momento delle analisi.

Le acque verranno campionate alla quota superficiale, con l'ausilio di bottiglie Niskin; differenti aliquote verranno selezionate, opportunamente pretrattate e conservate per le analisi dei contaminanti organici e inorganici previste dal D.Lgs. 172/2015.



Figura 7 – Stazioni di campionamento per la valutazione dello stato chimico; in giallo, staz. C2, per il campionamento su matrice acqua; in rosso, staz. B4, per il campionamento su matrice sedimento

## **5 CRONOPROGRAMMA**

Di seguito viene riportata sinteticamente la tempistica prevista per le diverse fasi di lavoro delle attività relative al primo anno di monitoraggio (2023-2024), che sulla base delle risultanze ottenute potranno essere rimodulate per i successivi anni di indagine.

Attività	Giu 23	Lug 23	Ago 23	Set 23	Ott 23	Nov 23	Dic 23	Gen 24	Feb 24	Mar 24	Apr 24	Mag 24	Giu 24	Lug 24	Ago 24	Set 24	Ott 24	Nov 24	Dic 24	G 25
Preparazione campagne, allestimento laboratori	●	●		●	●			●			●			●	●					
Campionamento acqua, fito e zooplancton						●			●			●				●				
Campionamento acqua in (FB, B1, B3, M1, S7 per Parametri Tab. 1A D.Lgs 172/2015						●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●			
Campionamento sedimenti									●											
Valutazione stato chimico									●											
DGT						●			●			●				●				
Mussel Watch						●			●			●				●				
Rete trofica						●			●			●				●				
Macrozoobenthos									●											
<i>Posidonia oceanica</i>												●	●							
Rilievi geofisici e cartografia	●																			
Coralligeno												●	●							
Analisi dati					●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Compilazione report							●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●



## ***6. RESTITUZIONE DEI RISULTATI***

I risultati saranno analizzati, interpretati, elaborati e successivamente riassunti in un Rapporto Tecnico corredato di cartografia tematica, che conterrà, oltre ai risultati stessi (restituiti in forma cartografica ed alfanumerica) ed alla loro interpretazione, anche la descrizione

- ✓ del piano d'indagine progettato ed eseguito
- ✓ della dotazione strumentale utilizzata
- ✓ delle procedure operative e analitiche adottate
- ✓ delle procedure di controllo di qualità e validazione adottate e dei loro risultati