

ARPAT

Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana

MONITORAGGIO DEGLI EFFETTI DEGLI SCARICHI SOLVAY SULL'ECOSISTEMA MARINO CIRCOSTANTE



Relazione finale delle attività



Responsabile del programma di monitoraggio

Fabrizio Serena

Personale Tecnico

Coordinatore: Fabio Gambassi

Prelievi e misure: Francesco Lavista, Michele Magri, Andrea Valentini; Davide Auteri, Riccardo Biancalana, Paolo Benci

Analisi plancton: Marco Cruscanti, Michela Ria, Daniela Verniani

Analisi macrozoobenthos: Andrea Valentini

Analisi posidonia e coralligeno: Michele Magri, Enrico Cecchi

Analisi chimiche: Luisa Gori, Antonella Grilli, Paolo Righini, Simona Carrozzino

Analisi ecotossicologiche: Patrizia La Malfa

La presente relazione è stata curata da Antonio Melley ed hanno partecipato alla stesura:

Enrico Cecchi, Marco Cruscanti, Luisa Gori, Francesco Lavista, Michele Magri, Antonio Melley, Andrea Valentini, Daniela Verniani e Simona Carrozzino.



SOMMARIO

1	IL MONITORAGGIO 2004-07	7
1.1	I punti di monitoraggio 2004-07	9
1.1.1	Acqua e plancton	9
1.1.2	Biocenosi bentoniche	10
1.1.3	Sedimenti.....	11
1.1.4	Bioaccumulo nei mitili	12
1.1.5	Riepilogo.....	13
2	IL NUOVO PIANO DI MONITORAGGIO (2007-08).....	19
2.1	Acqua	19
2.2	Plancton	21
2.3	Bioaccumulo nei mitili.....	22
2.4	Sedimenti	24
2.5	Biocenosi bentoniche.....	25
3	MATERIALI E METODI.....	26
3.1.1	Sistema multiparametrico	26
3.1.2	I solidi sospesi	26
3.1.3	I sali inorganici	27
3.1.4	Il fitoplancton	28
3.1.5	Lo zooplancton	29
3.1.6	Il macrozoobenthos.....	29
3.1.7	La biocenosi a “coralligeno”	31
3.1.8	La prateria di Posidonia	33
3.1.9	I sedimenti	33
3.1.10	Il bioaccumulo nei mitili (“mussel watch”)	35
4	IL MONITORAGGIO DELL’ACQUA	37
4.1	Parametri idrologici.....	37
4.1.1	Temperatura.....	37
4.1.2	Salinità	47
	Conclusioni	60
4.1.3	Solidi sospesi.....	60
4.2	I sali inorganici	63
	Silicati 72	
4.2.1	Ortofosfati e fosforo totale	73
4.2.2	Conclusioni	74
5	MONITORAGGIO PLANCTON	75
5.1	Fitoplancton.....	75
5.1.1	Gli indici biotici	84
5.1.2	Conclusioni	86



5.2	Zooplankton	89
5.2.1	Zooplankton (2006-7).....	89
5.2.1.1	Risultati.....	90
5.2.1.2	Conclusioni	93
5.2.2	Zooplankton (2007-8).....	97
5.2.2.1	Risultati.....	98
5.2.3	Conclusioni	105
6	MONITORAGGIO BENTHOS	108
6.1	Macrozoobenthos	108
6.1.1	Risultati.....	110
6.1.2	Considerazioni conclusive	112
6.2	Il coralligeno.....	113
6.2.1	I risultati del campionamento fotografico	113
6.3	Posidonia oceanica	115
7	GLI EFFETTI DELLO SCARICO SOLVAY	117
7.1	Evoluzione storica della situazione.....	117
7.1.1	I carichi sversati.....	117
7.1.2	L'accumulo nei sedimenti	119
7.1.3	Il bioaccumulo	123
7.2	I risultati del monitoraggio sui sedimenti	124
7.2.1	Granulometria	124
7.2.2	Contaminazione da metalli pesanti.....	127
7.2.3	Analisi tossicologiche	134
7.3	L'elaborazione dei dati 2001-07 sui sedimenti marini	136
7.3.1	Analisi dei dati	137
7.3.2	Interpolazione tramite metodo IDW (Inverse Distance Weighting).....	139
7.3.3	Interpolazione tramite Kriging	139
7.3.4	Elaborazione ed interpretazione.....	141
7.4	Il controllo del bioaccumulo nei mitili	143
8	CONCLUSIONI.....	149
8.1	L'influenza dello scarico Solvay sugli ecosistemi costieri.....	149
8.2	La contaminazione da mercurio	151
9	BIBLIOGRAFIA	153



ARPAT

Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana

MONITORAGGIO DEGLI EFFETTI DEGLI SCARICHI SOLVAY SULL'ECOSISTEMA MARINO CIRCOSTANTE

Relazione finale delle attività



PREMESSA

Il presente documento è stato redatto ai sensi dell'art. 5 della Convenzione stipulata in data 23 febbraio 2004 fra l'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT) e Solvay Chimica Italia per la realizzazione del piano di monitoraggio di cui all'Accordo di Programma del 31 luglio 2003.

Tutto il materiale presentato si riferisce alle attività (prelievi, misure, analisi) effettuate dalla primavera 2007 a quella del 2008 riferendosi anche alla sintesi dei quattro anni di attività.



PIANIFICAZIONE DELLE ATTIVITÀ

1 IL MONITORAGGIO 2004-07

L'Accordo di programma (AP) stipulato il 31 luglio 2003 tra Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Ministero delle Attività Produttive, Regione Toscana, Provincia di Livorno, Comune di Rosignano Marittimo, Arpa Toscana e Azienda Solvay di Rosignano, all'articolo 11, prevede che: "1. le parti si impegnano a rendere operativo un piano di monitoraggio al fine di verificare gli effetti degli scarichi oggetto del presente accordo e, in particolare, dei rilasci solidi sull'ecosistema marino". A tal proposito ARPAT ha predisposto uno specifico piano di monitoraggio sulla base di 4 anni, concordato con Solvay Chimica Italia, con cui ha stipulato una apposita convenzione il 23.02.2004 (decreto DG ARPAT n° 113 del 24.02.2004) e approvato dall'Osservatorio dell'AP (art. 12): il monitoraggio delle acque marino costiere ha avuto inizio il giorno 24 maggio 2004.

Le attività previste nel piano di monitoraggio riguardano diverse matrici (colonna d'acqua, plancton, sedimenti, biocenosi bentoniche e mitili), con parametri e frequenze diverse, che possono essere sintetizzate nella tabella seguente.

Tabella 1 - Sintesi delle attività annuali previste dal piano di monitoraggio Solvay 2004-06

	Acqua	Plancton	Sedimento	Bioaccumulo nei mitili	Biocenosi		
					Coralligeno	Prateria a posidonia	Macro zoobenthos
Freq.	Stagionale	Stagionale	Semestrale	Semestrale	Annuale	Annuale	Semestrale
Staz.	16	8 - (7+3)	5	3	2	2	4
Parametri	Profilo vert.: OD, pH, temperatura, salinità, torbidità, clorofilla "a", trasparenza Campioni superf.: ¹ NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , Ntot, PO ₄ , Ptot, SiO ₂ solidi sospesi	Analisi quali - quantitativa fitoplancton e zooplancton	Granulometria As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Test ecotossicologici <i>V. fischeri</i> , <i>D. tertiolecta</i>	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb,	grattaggio, rilievi fotografici, ripresa video subacquea, lista floristica	Balisage, densità, fenologia, ricoprimento, lepidocronol., vegetazione algale macrofita	struttura comunità

¹ Le analisi della sostanza organica totale (previste dall'allegato tecnico alla Convenzione) non sono mai state eseguite e d'accordo con l'Osservatorio si è deciso di eliminarle dalla lista.



Tabella 2 - Matrici, parametri, campioni, analisi previsti per ogni anno di monitoraggio

Sigla	Matrice	Parametri	Campionamento	Staz. Frequenza	Campioni	Parametri	Analisi
CTD	Acqua	Ossigeno	Profilo verticale	16 Stagionale	64	1	64
CTD	Acqua	pH	Profilo verticale	16 Stagionale	64	1	64
CTD	Acqua	temperatura	Profilo verticale	16 Stagionale	64	1	64
CTD	Acqua	salinità	Profilo verticale	16 Stagionale	64	1	64
CTD	Acqua	torbidità	Profilo verticale	16 Stagionale	64	1	64
CTD	Acqua	clorofilla "a"	Profilo verticale	16 Stagionale	64	1	64
CTD	Acqua	trasparenza	Profilo verticale	16 Stagionale	64	1	64
CTD	Acqua	Totale	Profilo verticale	16 Stagionale	64	7	448
Nutri	Acqua	nitrati	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	nitriti	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	ammoniaca	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	azoto totale	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	ortofosfati	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	fosforo totale	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	silicati	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	solidi sospesi	Superficie	16 Stagionale	64	1	64
Nutri	Acqua	Totale	Superficie	16 Stagionale	64	8	576
	Acqua	Totale		16 Stagionale	64	16	1024
Fitopl	Plancton	Fitoplancton	Superficie	8 Stagionale	32	1	32
Zoopl	Plancton	Zooplancton	Retinata vertic.	7 Stagionale	28	1	28
Zoopl	Plancton	Zooplancton	Retinata orizz.	3 Stagionale	12	1	12
	Plancton	Totale		Stagionale	72	2	72
SFBC	Macro-zoobenthos	struttura comunità	Bennata	4 Semestrare	8	1	8
Corall.	Coralligeno	Lista floristica	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	balisage	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	(limite superiore)	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	densità	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	fenologia	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	ricoprimento	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	lepidocronol.	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	vegetazione algale macrof.	subacqueo	2 Annuale	2	1	2
P.oc.	<i>Posidonia oceanica</i>	Totale	subacqueo	2 Annuale	2	7	14
Mitili	Bioaccumulo	mercurio	manuale	3 Semestrare	6	1	6
Mitili	Bioaccumulo	arsenico	manuale	3 Semestrare	6	1	6
Mitili	Bioaccumulo	romo	manuale	3 Semestrare	6	1	6
Mitili	Bioaccumulo	cadmio	manuale	3 Semestrare	6	1	6
Mitili	Bioaccumulo	rame	manuale	3 Semestrare	6	1	6
Mitili	Bioaccumulo	piombo	manuale	3 Semestrare	6	1	6
Mitili	Bioaccumulo	nicel	manuale	3 Semestrare	6	1	6
Mitili	Bioaccumulo	Totale	manuale	3 Semestrare	6	7	42
Sedim	Sedimento	Granulometria	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	mercurio	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	arsenico	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	cromo	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	cadmio	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	rame	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	piombo	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	nicel	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Sedim	Sedimento	Totale	Box-corer	4 Semestrare	8	8	64
Ecotx	Ecotossicologia	V. fisheri	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Ecotx	Ecotossicologia	D. tertiolecta	Box-corer	4 Semestrare	8	1	8
Ecotx	Ecotossicologia	Totale	Box-corer	4 Semestrare	8	2	16



1.1 I PUNTI DI MONITORAGGIO 2004-07

1.1.1 Acqua e plancton

La distribuzione dei punti di monitoraggio per la matrice acqua è a forma di raggiera distribuita intorno allo scarico in mare dello stabilimento Solvay (Figura 1). La profondità è compresa tra i 5m (quelle più vicine alla costa, 500m di distanza, in prossimità dello scarico) e 52m alla distanza di circa 6km dalla costa.

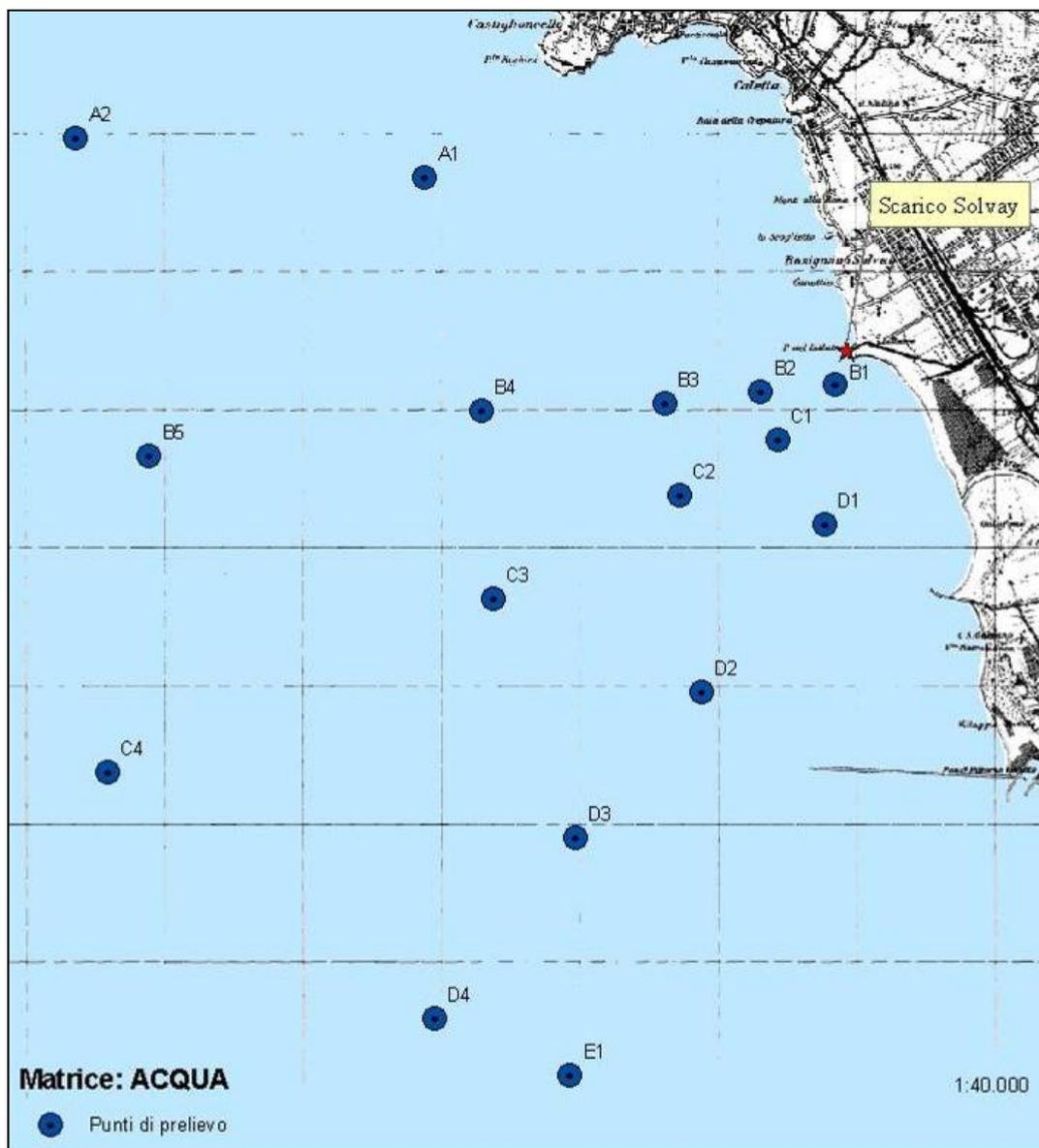


Figura 1 - punti di prelievo per la matrice acqua nel 2004-06

Per lo studio della struttura della comunità fitoplanctonica, tra i punti di prelievo della matrice acqua, sono state selezionate 8 punti significativi (A1, B1, B3, B4, C1, D2, D3, E1), mentre per lo zooplancton sono solo 7 (A1, B3, B4, C1, D2, D3, E1), perchè nella B1 il fondale troppo basso non consente la pescata verticali, oltre a tre pescate orizzontali in corrispondenza delle batimetriche dei 5m, dei 20m e dei 30m (Figura 2).

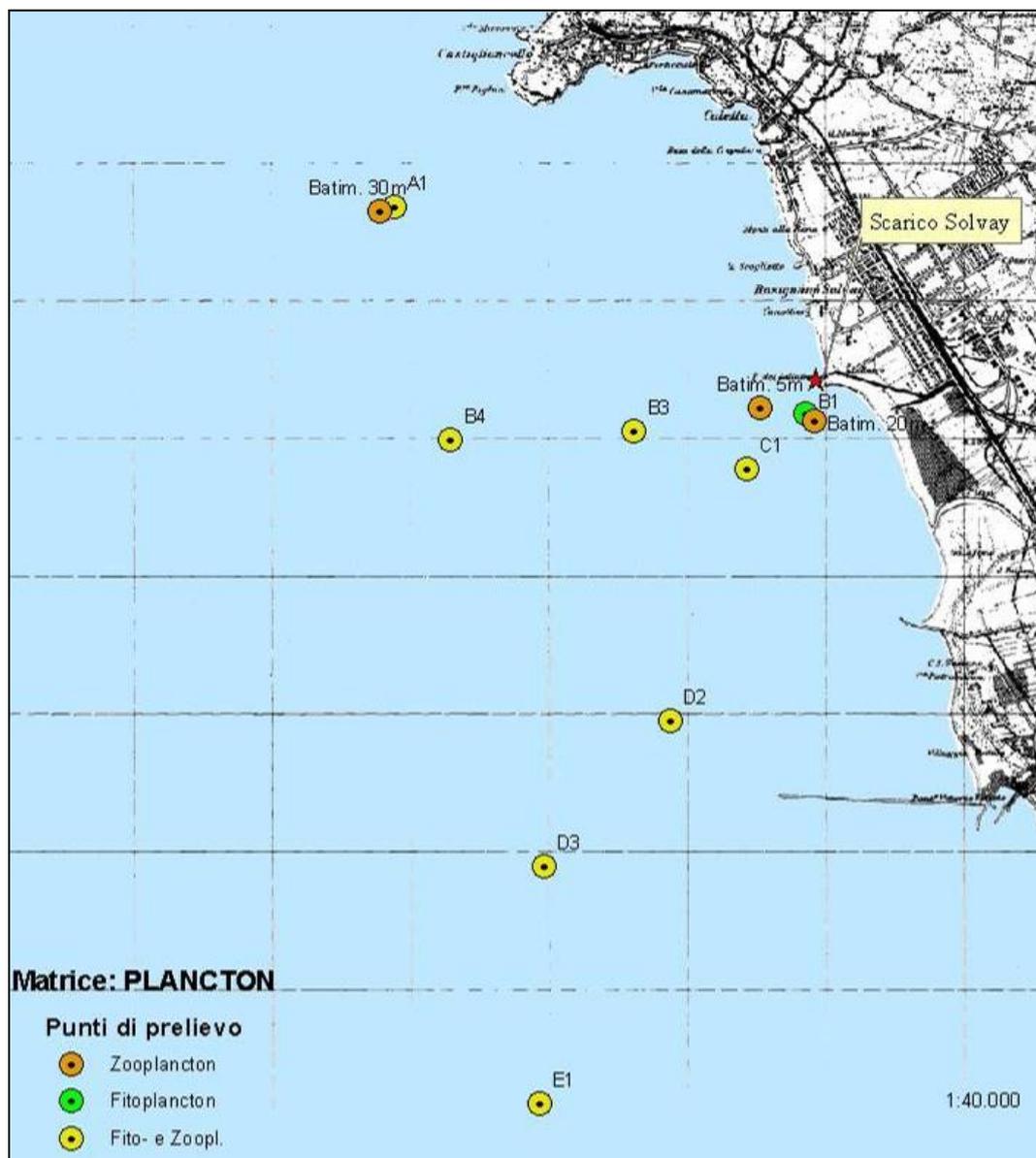


Figura 2 - punti di prelievo per la matrice plancton nel 2004-06

1.1.2 Biocenosi bentoniche

Per il **macrozoobenthos** delle biocenosi a Sabbie Fini Ben Calibrate (SFBC) sono state scelte 4 stazioni (Figura 3), corrispondenti ad altrettante della matrice acqua, situate nella fascia batimetrica dei -20 m (B3) e dei -30 m (A1, B4, D3): ovviamente, il prelievo è stato effettuato sul fondale.

Per la realizzazione del monitoraggio del limite superiore della **prateria di Posidonia** sono state individuate due aree a nord e sud rispetto al pontile "Solvada", dove sono stati posizionati i corpi morti per lo studio della dinamica del limite superiore.



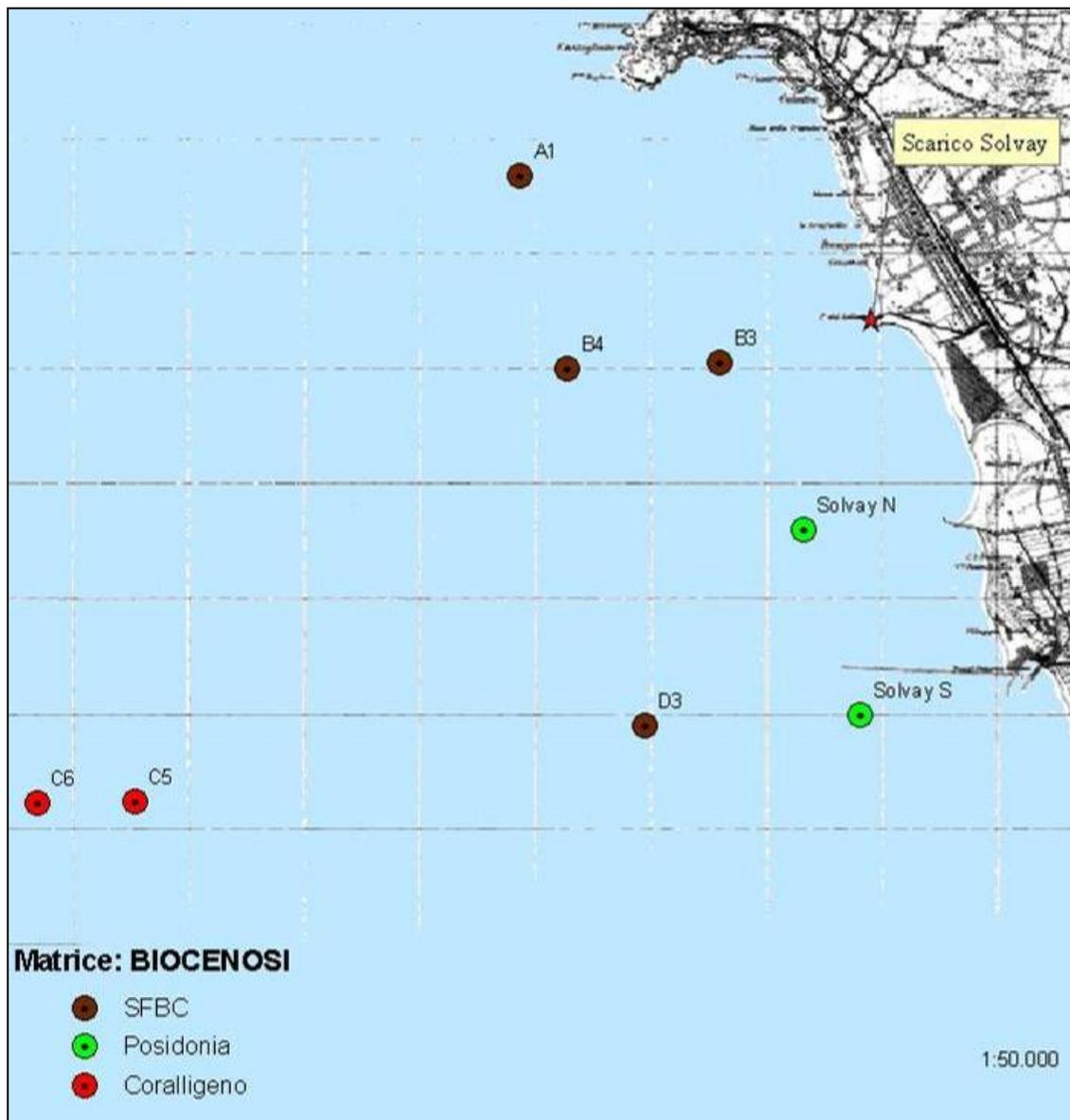


Figura 3 - punti di controllo per le biocenosi bentoniche nel 2004-06

Per il controllo del **coralligeno** sono state scelte due località (distanti l'uno dall'altra circa 1 km) alle Secche di Vada, che presentavano una parete verticale (inclinazione tra 70° e 90°), alla profondità di 30 ± 2 m. Per ogni località, denominate "Ciglio di terra" e "Muraglione", sono stati individuati due siti (1 e 2) di circa 20 m di lunghezza distanti tra loro un centinaio di metri, per un totale di 4 siti campionati.

1.1.3 Sedimenti

Nella progettazione iniziale, sulla base di ipotesi relative alla tipologia di fondale deducibile dalla cartografia nautica, le stazioni per il prelievo dei sedimenti furono disposte secondo una direttrice costa - largo, ma, in modo non regolare (S1, S2, S3, S4 e S5). Dopo un primo sopralluogo, è stata verificata la tipologia del sedimento presente e sono stati disposti i punti di prelievo nella zona prospiciente lo scarico a mare della Solvay, secondo una linea perpendicolare alla costa (da costa verso il largo in quest'ordine 1S, 2S, 3S, 4S, 5S), conservando le rispettive profondità individuate originariamente.

Successivamente (2005), in considerazione della variabilità granulometrica dei campioni

fino ad allora raccolti, si è deciso un nuovo piano di campionamento, ricercando punti con la stessa classe granulometrica di sedimenti e che fossero già stati oggetti di studio (Baldi e Bargagli, 1984; Bacci, 2001): per semplicità sono stati adottati anche gli stessi codici identificativi RO14, R191, R192 e R392.

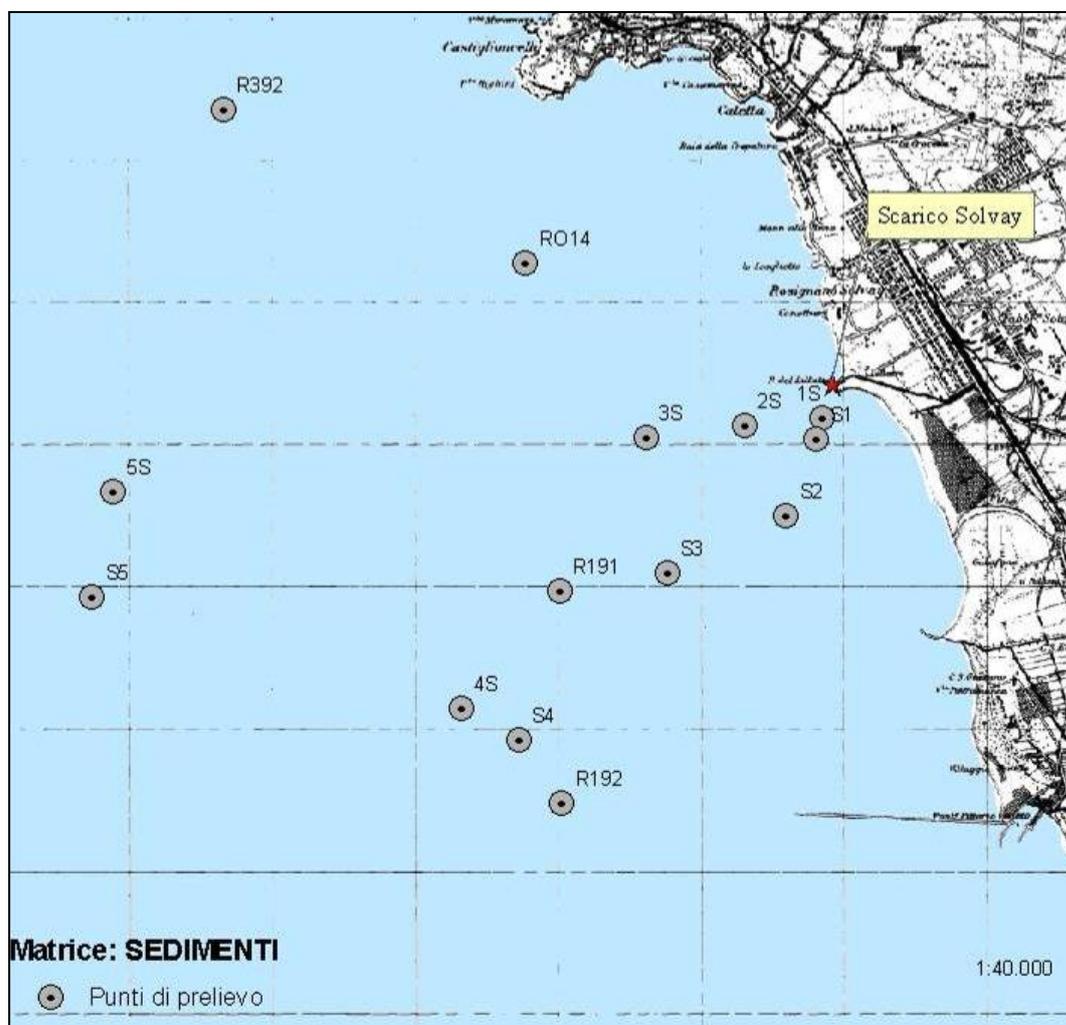


Figura 4 - punti di prelievo per la matrice sedimento nel 2004-06

1.1.4 Bioaccumulo nei mitili

Il punto di controllo del bioaccumulo nei mitili (*Mytilus galloprovincialis*) è stato scelto in prossimità del Pontile Solvada, a Sud dello scarico Solvay (Figura 5), in quanto vi erano popolazioni naturali di questi bivalvi ed era un punto già previsto dal programma regionale di monitoraggio costiero (codice RL 05), in modo da avere dati disponibili a partire dal 2002.

Successivamente, sia per avere informazioni relative a zone più vicine allo scarico Solvay, sia per migliorare la qualità del controllo, si sono utilizzati popolazioni di mitili stabulati (vedi par. 1.1.1.10) in altri due punti, uno in prossimità dello scarico ("Punta Lillatro") ed uno a Sud ("Pietrabianna"), in posizione intermedia tra lo scarico ed il pontile Solvada, entrambi vicino alla costa (fondale inferiore ai 5 m).



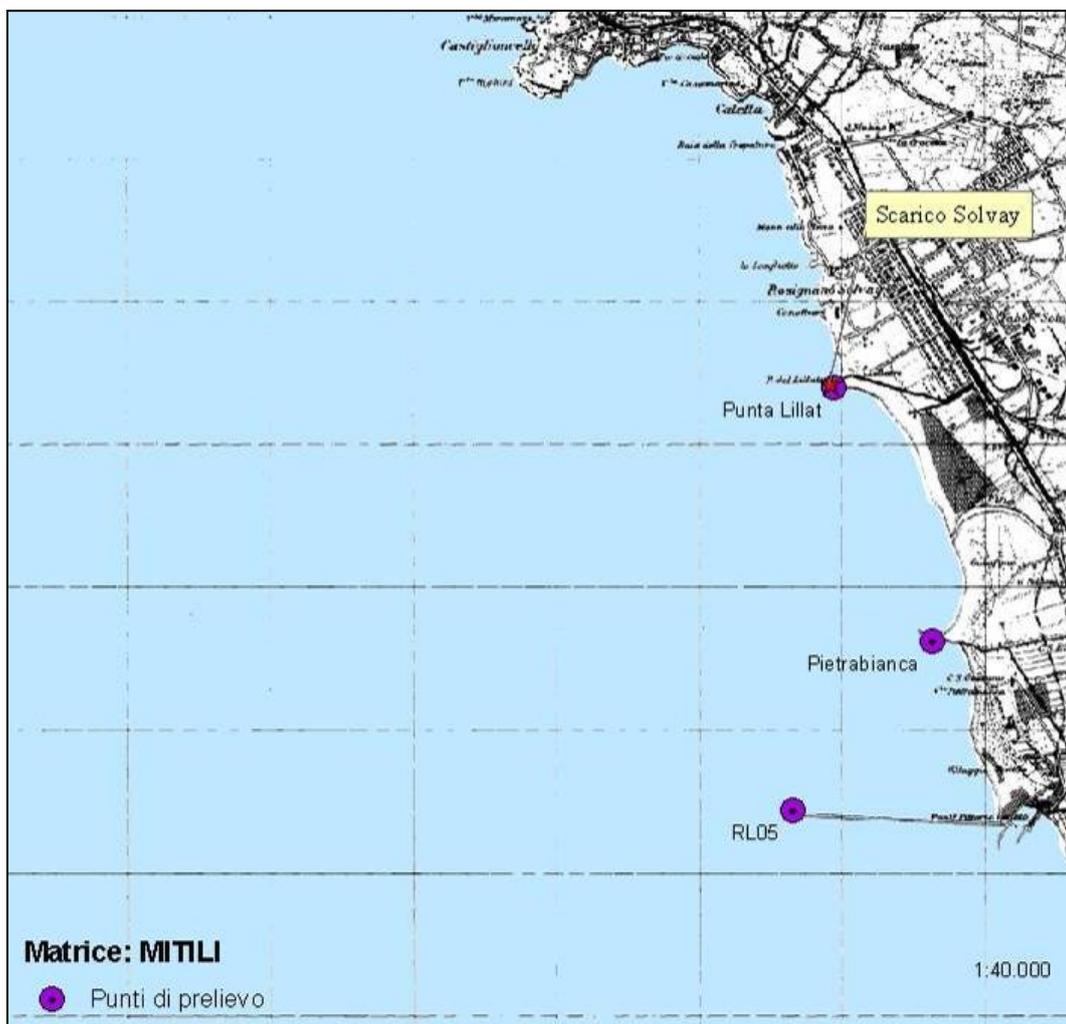


Figura 5 - punti di prelievo per il controllo del bioaccumulo nei mitili

1.1.5 Riepilogo

Per facilità di lettura, nella Tabella 3 sono stati riportati tutti i punti di prelievo, con indicazione dei codici e dei nomi identificativi, delle coordinate (WGS84), della profondità, della distanza da terra e dei campioni e/o rilievi effettuati annualmente per le diverse matrici o gruppi di parametri (CTD= sonda multiparametrica; Nutri= sali inorganici disciolti e totali; Fitopl= fitoplancton; Zoopl= zooplancton; SFBC= macrozoobenthos delle Sabbie Fini Ben Calibrate; P.oc.= prateria di *Posidonia oceanica*; Mitili= bioaccumulo nei mitili; Sedim= sedimenti; Ecotx= test ecotossicologici sui sedimenti).

Infine, a seguire sono stati inseriti degli schemi che riassumano cronologicamente tutte le attività svolte nelle diverse stazioni sulle singoli matrici.

Tabella 3 - stazioni di monitoraggio e matrici analizzate ogni anno

Stazione Cod. Nome	Coordinate (WGS84)		Prof. (m)	Dist. (m)	Matrici (campioni/rilievi all'anno)												
	Latitudine	Longitudine			CTD	Nutri	Fitopl	Zoopl	SFBC	Corall	P.oc.	Mitili	Sedim	Ecotx			
A1	43°23'626N	10°23'595E	27	3000	4	4	4	4	2								
A2	43°23'806N	10°21'731E	51	5500	4	4											
B1	43°22'789N	10°25'774E	5	500	4	4	4										
B2	43°22'767N	10°25'370E	15	1000	4	4											
B3	43°22'728N	10°24'858E	20	1700	4	4	4	4	2								
B4	43°22'710N	10°23'878E	27	3000	4	4	4	4	2								
B5	43°22'556N	10°22'096E	51	5500	4	4											
C1	43°22'576N	10°25'458E	10	1000	4	4	4	4									
C2	43°22'365N	10°24'928E	21	2000	4	4											
C3	43°21'970N	10°23'927E	32	3400	4	4											
C4	43°21'318N	10°21'849E	52	6500	4	4											
D1	43°22'240N	10°25'704E	10	1000	4	4											
D2	43°21'591N	10°25'029E	18	2000	4	4	4	4									
D3	43°21'025N	10°24'339E	31	3000	4	4	4	4	2								
D4	43°20'325N	10°23'573E	28	5000	4	4											
E1	43°20'095N	10°24'291E	20	4000	4	4	4	4									
Batim. 5m	43°22'813N	10°25'533E	5					4									
Batim. 20m	43°22'756N	10°25'821E	20					4									
Batim. 30m	43°23'609N	10°23'517E	30					4									
Solvay N	43°32'934N	10°10'382E	8.8	1000													1
Solvay S	43°21'054N	10°25'717E	6.5	1500													1
C5 Ciglio di terra	43°20'704N	10°21'057E	32	7400													1
C6 Muraglione	43°20'705N	10°20'430E	32	9000													1
Punta Lillatro	43°22'904N	10°25'849E															2
Pietrabianca	43°21'935N	10°26'330E															2
RL05 Pontile Solvada	43°21'305N	10°25'595E															2
1S (solo 27.4.04)	43°22'789N	10°25'774E	2.5	500													1
2S (solo 27.4.04)	43°22'767N	10°25'370E	13	1000													1
3S (solo 27.4.04)	43°22'728N	10°24'858E	20	2000													1
4S (solo 27.4.04)	43°21'710N	10°23'878E	29	3000													1
5S (solo 27.4.04)	43°22'556N	10°22'096E	50	6000													1
S1 (solo 20.10.04)	43°22'709N	10°25'739E	5	500													1
S2 (solo 20.10.04)	43°22'420N	10°25'576E	10	1000					2 ²								1
S3 (solo 20.10.04)	43°22'213N	10°24'955E	20	2000													1
S4 (solo 20.10.04)	43°21'584N	10°24'173E	30	3000													1
S5 (solo 20.10.04)	43°22'158N	10°21'978E	50	6000													1
RO14	43°23'400N	10°24'250E	25	1900													2
R191	43°22'150N	10°24'400E	24.5	2700													2
R192	43°21'340N	10°24'390E	28.5	2800													2
R392	43°24'000N	10°22'700E	38	2000													2
Stazioni per matrice (totale annuo)					16	16	8	7	4	2	2	2	3	4	4		
Campioni/rilievi per matrice (totale annuo)					64	64	32	28	8	2	2	6	8	8			
Parametri analizzati per matrice (totale annuo)					448	576	32	28	8	2	14	42	64	16			

² La S2 non è stata più utilizzata per il macrozoobenthos a causa del tipo di fondale che non permette l'utilizzo di strumenti campionatori



Relazione	Seconda Relazione finale (2005-06)																									
	Anno	2005														2006										
		Stagione	Primavera						Estate				Autunno				Inverno									
	Stazione	19-20/5					23/5	25/8		19-20/9		17-18/11		21/11	10/10	16/3		24/3								
Cod.	CTD	Nutri	Fito	Zoo	SFBC	Poc.	Sedim	CTD	Nutri	Fito	Zoo	Corall.	Mitili	CTD	Nutri	Fito	Zoo	SFBC	Sedim	CTD	Nutri	Fito	Zoo	Mitili		
A1																										
A2																										
B1																										
B2																										
B3																										
B4																										
B5																										
C1																										
C2																										
C3																										
C4																										
D1																										
D2																										
D3																										
D4																										
E1																										
Batim. 5m																										
Batim. 20m																										
Batim. 30m																										
Solvay N																										
Solvay S																										
Ciglio di Terra																										
Muraglione																										
Punta Lillatro																										
Pietrabanca																										
Pontile Solvada																										
RO14																										
R191																										
R192																										
R392																										



Relazione	Terza Relazione finale (2006-07)																								
	Anno	2006															2007								
		Stagione	Primavera 29-31/5					Estate 17/8 22/8					Autunno 28-29/11 9/10 17/10					Inverno 30/3 16/2							
	Stazione																								
Cod.	CTD	Nutri	Fito	Zoo	P.oc.	CTD	Nutri	Fito	Zoo	SFBC	Sedim	CTD	Nutri	Fito	Zoo	SFBC	Mitili	Corall.	Sedim	CTD	Nutri	Fito	Zoo	Mitili	Sedim
A1																									
A2																									
B1																									
B2																									
B3																									
B4																									
B5																									
C1																									
C2																									
C3																									
C4																									
D1																									
D2																									
D3																									
D4																									
E1																									
Batim. 5m																									
Batim. 20m																									
Batim. 30m																									
Solvay N																									
Solvay S																									
Ciglio di Terra																									
Muraglione																									
Punta Lillatro																									
Pietrabanca																									
Pontile Solvada																									
RO14																									
R191																									
R192																									
R392																									

Campagna non eseguita per avverse condizioni meteo e problemi al b/o Poseidon

Relazione	Relazione finale 2008																			
	Anno	2007																		
		Stagione	giugno 2-giu				luglio 17-lug				agosto 05-ago				settembre 04-ott					
	Stazione																			
Cod.	CTD	Nutri	Fito	Zoo	P.oc.	CTD	Nutri	Fito	Zoo	SFBC	Sedim	CTD	Nutri	Fito	Zoo	CTD	Nutri	Fito	Zoo	
A1																				
A3																				
A4																				
B1																				
B2																				
B3																				
C1																				
C2																				
D1																				
F1																				
F2																				



Relazione	Relazione finale 2008																				
	Anno	2007														2008					
		Stagione	ottobre 06-nov					novembre 29-nov					dicembre 18-dic				Gennaio 2008 11-feb				
	Stazione		CTD	Nutri	Fito	Zoo	P.oc.	CTD	Nutri	Fito	Zoo	SFBC	Sedim	CTD	Nutri	Fito	Zoo	CTD	Nutri	Fito	Zoo
Cod.																					
A1																					
A3																					
A4																					
B1																					
B2																					
B3																					
C1																					
C2																					
D1																					
F1																					
F2																					
AT20																					
S07-1																					
S07-2																					
S07-3																					
S07-4																					
R3																					
R392																					
R191																					
R192																					
RO14																					
RL30																					

Relazione	Relazione finale 2008															
	Anno	2008														
		Stagione	marzo 28-mar					aprile 24-apr					maggio 27-mag			
	Stazione		CTD	Nutri	Fito	Zoo	P.oc.	CTD	Nutri	Fito	Zoo	SFBC	Sedim	CTD	Nutri	Fito
Cod.																
A1																
A3																
A4																
B1																
B2																
B3																
C1																
C2																
D1																
F1																
F2																



2 IL NUOVO PIANO DI MONITORAGGIO (2007-08)

In considerazione delle informazioni acquisite durante gli oltre 2 anni di monitoraggio (2004-2006) finora svolto, sulla base del piano quadriennale, concordato con Solvay Chimica Italia (allegato alla convenzione stipulata il 23.02.2004) e approvato dall'Osservatorio dell'Accordo di Programma (art. 12), si è reso necessario rivedere tutto il sistema di monitoraggio, focalizzando l'attenzione su matrici, parametri e zone maggiormente interessate dagli effetti dello scarico a mare dello stabilimento di Rosignano della Solvay Chimica Italia. Gli obiettivi realizzati con questa revisione, partendo dalla constatazione che finora si sono avuti segnali di potenziale effetti dello scarico Solvay per quanto riguarda la contaminazione chimica (mercurio ed altro) e la componente particellata, sono così sintetizzabili:

- accertamento degli eventuali effetti dello scarico Solvay sul tratto di mare circostante, con particolare riguardo alla contaminazione da metalli pesanti (mercurio) nei sedimenti e nelle acque marine;
- verifica di eventuali modificazioni significative degli ecosistemi marini (componenti planctoniche e biocenosi bentoniche) causate (tutte o in parte) dallo scarico Solvay
- delimitazione degli areali di influenza dello scarico e delle zone e delle matrici eventualmente contaminate o danneggiate.

In particolare, si è ritenuto di modificare la rete di monitoraggio della matrice acqua, eliminando le stazioni situate più al largo (oltre la batimetrica dei -30m), soprattutto nelle zone ad Ovest e Sud dello scarico, inserendone di nuove a Nord, tra Castiglioncello e Punta Lillatro, ed aumentando la frequenza di prelievo da stagionale a mensile per parametri fisici e solidi sospesi (nutrienti e plancton restano stagionali).

Queste scelte sono state motivate dal fatto che la componente particellata dello scarico sembra influenzare solo le acque nelle più immediate vicinanze, soprattutto in direzione Nord. Del resto, viste le dinamiche di questi fenomeni (diluizione, trasporto orizzontale e verticale, ecc.), una frequenza di prelievo stagionale non sembrava più adeguata, almeno per i parametri che possono segnalare questi apporti (solidi sospesi e torbidità), pertanto si è mantenuto una cadenza mensile fino ad avere avuto un quadro certo della situazione.

Altra modifica sostanziale riguarda la matrice sedimento, che è quella che ha mostrato con più evidenza di risentire della contaminazione chimica delle acque e che, probabilmente risente di processi spazio-temporali diversi rispetto alle acque. In effetti, sia dai dati rilevati da ARPAT per questo specifico scopo (Convenzione con Solvay del 23.02.2004) e nell'ambito di altre attività (progetto Interreg MONIQUA; piano regionale di monitoraggio costiero), sia da quanto emerso in precedenti studi (ICRAM 2001, CNR 2002), sembra che si abbia un progressivo aumento di concentrazione procedendo verso la zona di Quercianella ben visibile sia negli strati superficiali, così come in quelli sottostanti, per quanto in misura minore. Per cercare di meglio definire le zone e gli strati interessati, evidenziando dei cambiamenti nel tempo nel corso del 2007 è stata intensificata la rete di monitoraggio di questa matrice, arrivando a controllare tutto il tratto di costa compreso tra lo scarico Solvay e Calafuria, oltre la batimetrica dei 50 metri, effettuando prelievi tramite carotaggi a 150cm.

2.1 ACQUA

Le stazioni passeranno da 16 a 11 (da A1 a F2) e sono disposte in modo tale da



comprendere il tratto di mare maggiormente influenzato dallo scarico dello stabilimento Solvay, soprattutto sulla direttrice Nord (Figura 6).

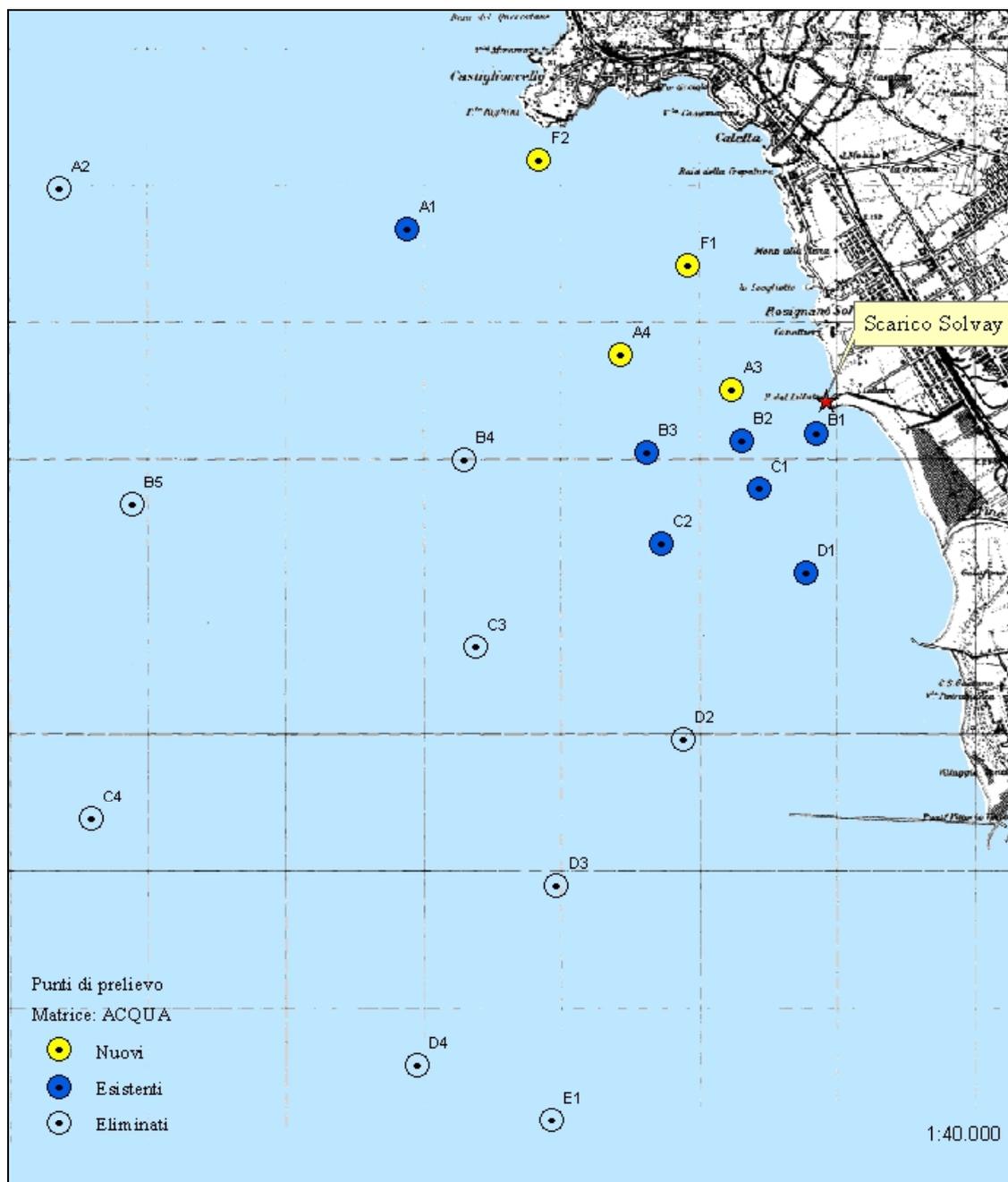


Figura 6 - punti di prelievo per la matrice acqua

Lungo la colonna d'acqua su base mensile, per mezzo di batisonda multiparametrica e fluorimetrica, saranno rilevati, da 0,5 m (superficie) e con un passo di 0,5 m, i seguenti parametri: ossigeno disciolto (concentrazione e percentuale di saturazione), pH, temperatura, torbidità (ntu), salinità (psu), clorofilla a (sonda fluorimetrica), trasparenza.

Su campioni d'acqua superficiale, inoltre, saranno determinati mensilmente (almeno da giugno a dicembre 2007) i solidi sospesi e solo stagionalmente le concentrazioni di nitrati, nitriti, ammoniaca, azoto totale, ortofosfati e fosforo totale: si propone di sospendere l'analisi dei silicati, in quanto il parametro si è dimostrato poco significativo per questo tipo di



monitoraggio e per gli obiettivi del controllo.

Tabella 4 - stazioni di monitoraggio per acqua e plancton e parametri analizzati ogni anno

Stazione	Note	Coordinate (WGS84)		Prof. (m)	Dist. (m)	Parametri (campioni/anno)				
		Latitudine	Longitudine			CTD	S.S.	Nutri	Fitopl	Zoopl
A1		43°23'626 N	10°23'595 E	27	3000	12	12	4		
A2	eliminata	43°23'806 N	10°21'731 E	51	5500					
A3	nuova	43°22'970 N	10°25'319 E	15	1000	12	12	4	4	4
A4	nuova	43°23'111 N	10°24'730 E	20	2000	12	12	4	4	4
B1		43°22'789 N	10°25'774 E	5	500	12	12	4	4	
B2		43°22'767 N	10°25'370 E	15	1000	12	12	4	4	4
B3		43°22'728 N	10°24'858 E	20	1700	12	12	4	4	4
B4	eliminata	43°22'710 N	10°23'878 E	27	3000					
B5	eliminata	43°22'556 N	10°22'096 E	51	5500					
C1		43°22'576 N	10°25'458 E	10	1000	12	12	4	4	4
C2		43°22'365 N	10°24'928 E	21	2000	12	12	4		4
C3	eliminata	43°21'970 N	10°23'927 E	32	3400					
C4	eliminata	43°21'318 N	10°21'849 E	52	6500					
D1		43°22'240 N	10°25'704 E	10	1000	12	12	4	4	4
D2	eliminata	43°21'591 N	10°25'029 E	18	2000					
D3	eliminata	43°21'025 N	10°24'339 E	31	3000					
D4	eliminata	43°20'325 N	10°23'573 E	28	5000					
E1	eliminata	43°20'095 N	10°24'291 E	20	4000					
F1	nuova	43°23'463 N	10°25'099 E	13	1000	12	12	4	4	4
F2	nuova	43°23'892 N	10°24'307 E	22	500	12	12	4	4	4
Batim. 5m	eliminata	43°22'813 N	10°25'533 E	5						
Batim. 20m	eliminata	43°22'756 N	10°25'821 E	20						
Batim. 30m	eliminata	43°23'609 N	10°23'517 E	30						
Totale ipotesi 2007						132	132	44	36	36
Totale precedente piano						64	64	64	32	40
Differenza						+68	+68	-20	+4	-4

2.2 PLANCTON

Anche per il plancton si avranno dei cambiamenti nelle stazioni di prelievo e, più precisamente, si utilizzeranno 9 stazioni per il fitoplancton (A3, A4, B1, B2, B3, C1, D1, F1, F2) ed altrettante per lo zooplancton (A3, A4, B2, B3, C1, C2, D1, F1, F2), con piccole differenze: la frequenza di prelievo (quote superficiali) sarà stagionale.



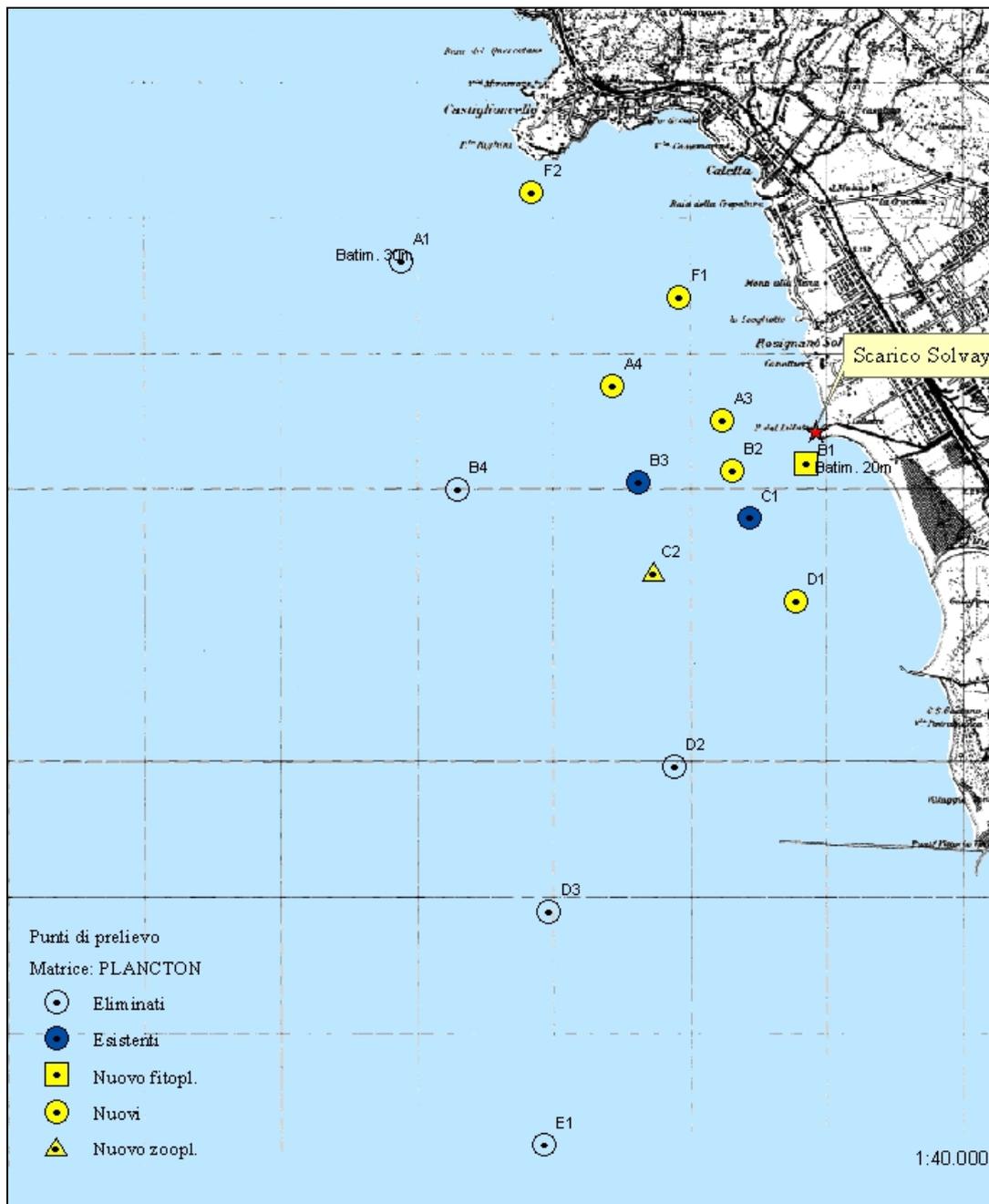


Figura 7 - punti di prelievo per la matrice plancton

2.3 BIOACCUMULO NEI MITILI

Il monitoraggio finora attuato (con popolazioni naturali e tabulate) sta dando indicazioni importanti e si ritiene di confermare sia il punto RL05 sia quello presso lo scarico (Punta Lillatro), cercando di effettuare nuovamente prove tramite stabulazione di mitili in zone anche a Nord dello scarico, verso Castiglioncello, in considerazione di quanto già detto.



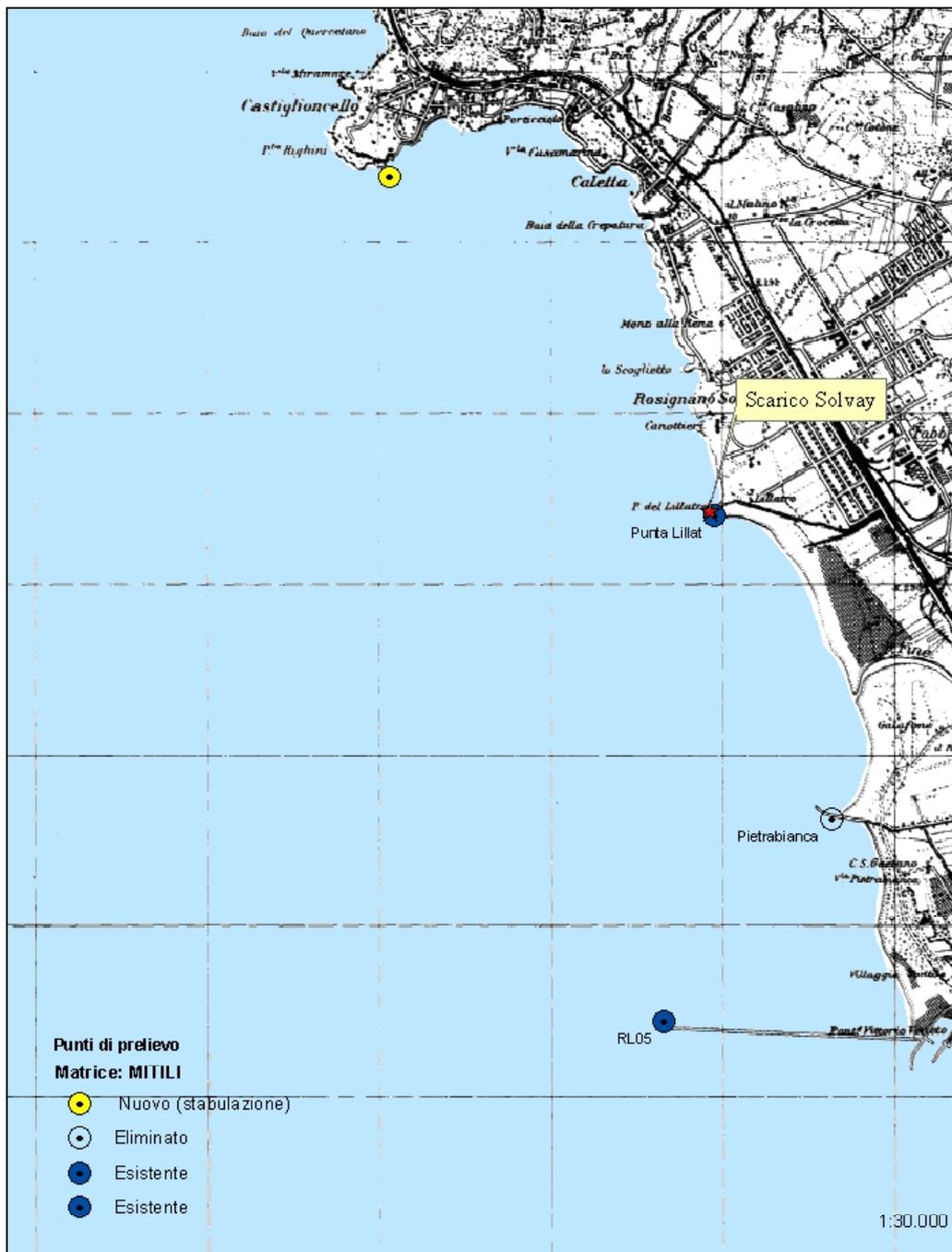


Figura 8 - punti di prelievo per il controllo del bioaccumulo nei mitili nel 2007-08

Nelle stazioni individuate (Punta Lillatro e Pontile Solvada) saranno prelevati, semestralmente, campioni di biota (*Mytilus galloprovincialis*) per la determinazione dei seguenti analiti: mercurio, arsenico, cromo, cadmio, rame, piombo, nichel.

Tabella 5 - stazioni di monitoraggio per mitili e campioni analizzati ogni anno

Stazione.	Note	Latitudine	Longitudine	(m)	Popolazioni naturali	Mitili stabulati
Castiglioncello	nuova	da definire		<5		1
Punta Lillatro		43°22'904N	10°25'849E	<5	2	1
Pietrabanica	eliminata	43°21'935N	10°26'330E	<5		
Pontile Solvada (RL05)		43°21'305N	10°25'595E	<5	2	



2.4 SEDIMENTI

Come detto in precedenza, si propone di mantenere la scelta del 2005 e del relativo orientamento Nord-Sud, estendendo, però, l'area di indagine fino alla zona prospiciente Calafuria, normalmente controllata nell'ambito del piano regionale di monitoraggio marino che ARPAT svolge per conto della Regione Toscana. Infatti, nel tempo, abbiamo visto come quest'area, denominata "Antignano sedimenti" (AT), abbia mostrato concentrazioni elevate di mercurio e, anche sulla base di rilevazioni fatte da altri (CNR, ICRAM), è stato ipotizzato che questo sia dovuto, appunto, alla presenza dello scarico Solvay. Tra le stazioni già controllate e quella di Antignano abbiamo individuato altri 5 nuovi punti di prelievo (per un totale di 10), che coprono tutto questo tratto di mare sia verso costa che al largo (oltre la batimetrica di -50m)

In tutte queste stazioni verrà effettuato, nel 2007, un prelievo tramite carotiere fino alla quota di -100cm, suddividendo ogni carote almeno 5 quote (0-3, 13-16, 21-24, 27-30, 47-50 cm). Nel 2008, a conferma in tutte queste stesse stazioni verrà effettuato un nuovo prelievo di sedimento solo superficiale, mediante box corer (strato 0-3cm), su cui ripetere le stesse analisi.

Tabella 6 - stazioni di monitoraggio per sedimenti e campioni analizzati ogni anno

Staz.	Note	Coordinate (WGS84)		Prof. (m)	Dist. (m)	Carotaggio (2007)	BoxCorer (2008)
		Latitudine	Longitudine				
AT20	Monit.RT	43°26'850 N	10°20'175 E	50	2000	5 quote	1
S07-1	Nuova	43°25'211 N	10°23'070 E			5 quote	1
S07-2	Nuova	43°26'460 N	10°22'363 E			5 quote	1
S07-3	Nuova	43°25'383 N	10°19'750 E			5 quote	1
S07-4	Nuova	43°23'931 N	10°20'629 E			5 quote	1
R3	Nuova	43°25'433 N	10°21'166 E			5 quote	1
R392		43°24'000 N	10°22'700 E	38	2000	5 quote	1
RO14		43°23'400 N	10°24'250 E	25	1900	5 quote	1
R191		43°22'150 N	10°24'400 E	24.5	2700	5 quote	1
R192		43°21'340 N	10°24'390 E	28.5	2800	5 quote	1
RL30	Monit.RT	43°21'548 N	10°24'184 E		3000		1



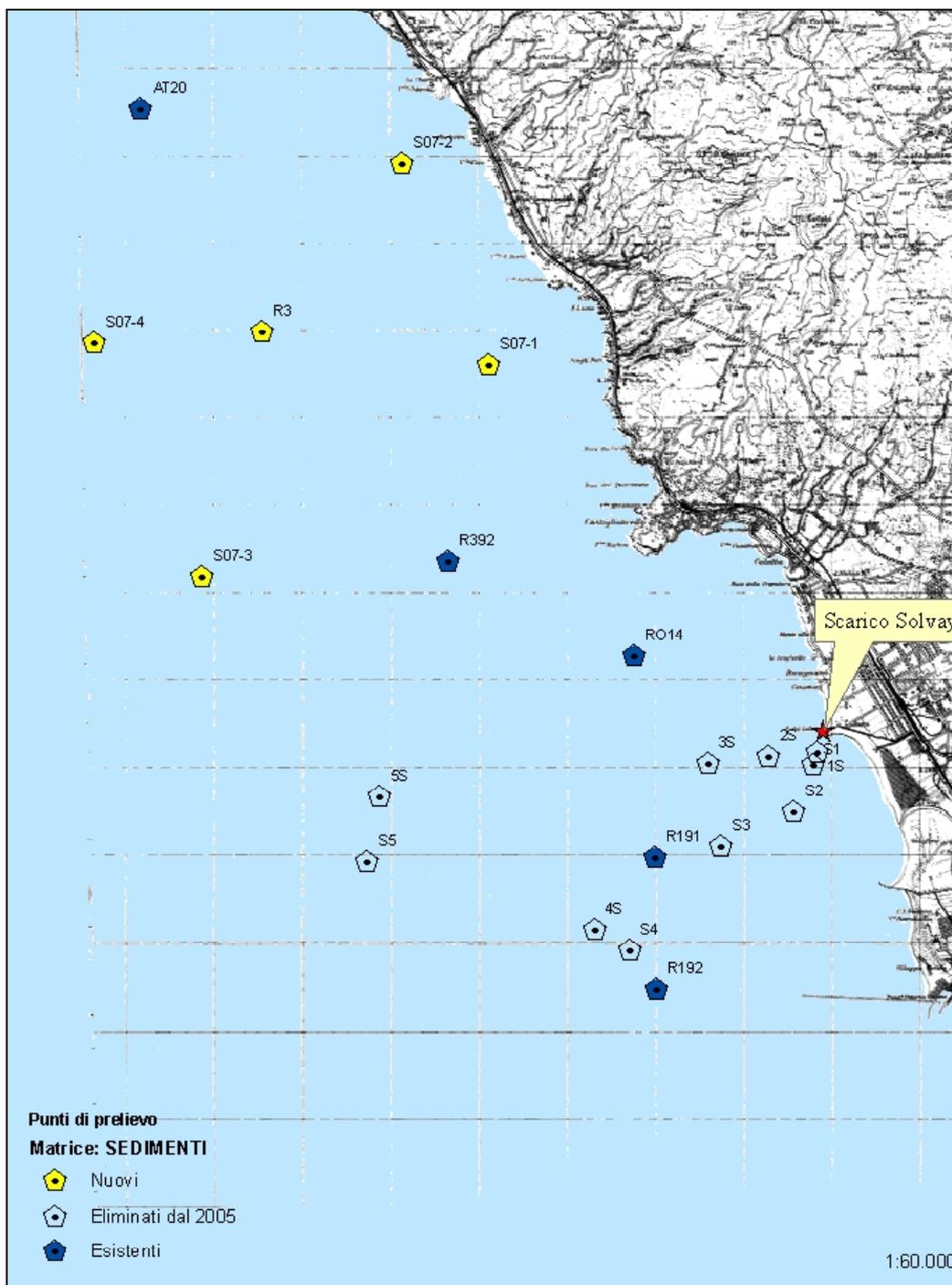


Figura 9 - punti di prelievo per la matrice sedimento

2.5 BIOCENOSI BENTONICHE

Per questi aspetti non si propone alcuna variazione rispetto a quanto effettuato finora, tranne ridurre ad annuale (da semestrale) la frequenza dei rilevamenti per Posidonia e SFBC.

3 MATERIALI E METODI

3.1.1 Sistema multiparametrico

Questo sistema è costituito da tre sonde, interfacciate tra loro in modo da utilizzare lo stesso cavo per l'alimentazione e la trasmissione dei dati a bordo.

In particolare le tre sonde sono:

- Sonda multiparametrica (Itronaut mod. Ocean Seven 316) dotata dei sensori per la misura della: pressione, temperatura, conducibilità, pH, ossigeno disciolto (in ppm e in % di saturazione). Le caratteristiche dei sensori sono riportati nella tabella di seguito.
- Fluorimetro (Seapoint Chlorophyll Fluorometer, SCF). La lunghezza d'onda di eccitazione è 470 nm CWL e 30 nm FWHM; la lunghezza d'onda di emissione è 685 nm CWL e 30 nm FWHM. Il livello minimo rilevabile è 0,02 µg/L. Il range di misurazione va da 0 a 15 µg/L di clorofilla *a* e per questo intervallo la sensibilità dello strumento è di 0,33 V/(µg/L).
- Torbidimetro (Seapoint Turbidity Meter). Il torbidimetro Seapoint Turbidity Meter indaga la luce diffusa dalle particelle sospese in acqua, generando un voltaggio in uscita proporzionale alla torbidità o ai solidi sospesi. Il tempo costante di uscita è di 0,1 secondi; la sorgente ha una lunghezza d'onda di 880nm. Il range di misurazione va da 0,01 a 25 FtU di torbidità e per questo intervallo la sensibilità dello strumento è di 200 mV/Ftu.

	Intervallo	Precisione	Risoluzione	Costante di tempo
Pressione	0 / 1.500 dbar	0,2 % del fondo scala	0,03 %	50 ms
Temperatura	-3 / +50 °C	0,003 °C	0,0005 °C	50 ms
Conducibilità	0 / 64 mS/cm	0,003 mS/cm	0,001 mS/cm	50 ms
Ossigeno	0 / 50 ppm	0,1 ppm	0,01 ppm	3 s
pH	0 / 14	0,01	0,0001	3 s

Il sistema di sonda multiparametrica permette di misurare in tempo reale i parametri di pressione (profondità), temperatura, conducibilità, salinità, pH, ossigeno disciolto e in percentuale di saturazione, clorofilla "a", torbidità. Mentre la sonda è calata dalla superficie al fondo, i dati sono acquisiti a bordo su Personal Computer in tempo reale. La velocità di discesa della sonda è di circa 0,5 m/s e quest'ultima è in grado di acquisire circa 5 dati per singolo parametro al secondo. La massa di dati ottenuta è mediata in modo da ottenere un dato per parametro ogni metro di profondità.

3.1.2 I solidi sospesi

La determinazione dei solidi sospesi totali si effettua per via gravimetrica dopo essiccamento del filtro ad una temperatura di 103-105°C fino a peso costante, previa filtrazione dei campioni (APAT-IRSA CNR Met. 2090/B Man. 29/03: 2003) su un filtro a membrana con porosità da 0,45 µm.

Il filtro da utilizzare viene posto per 1 ora in stufa alla temperatura di 105°C e, poi, lasciato raffreddare in essiccatore per 30 minuti, quindi, pesato al decimo di milligrammo.



La filtrazione del campione (almeno un litro di acqua di mare) si effettua sotto vuoto, dopo di che si trasferisce il filtro con il suo contenuto nuovamente in stufa alla temperatura di 105°C per 1 ora e si lascia raffreddare in essiccatore per 30 minuti. L'operazione si ripete fino ad ottenere un peso costante o fino a quando la perdita di peso sia inferiore a 0,5 mg.

Al di sotto dei 15 mg/l (concentrazioni normali per acque marine oligotrofiche) il coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)*100, è piuttosto elevato (>30%).

3.1.3 I sali inorganici

Tutti i dati a si riferiscono a prelievi effettuati in superficie e durante le ore diurne. La determinazione delle forme solubili (ammoniaca, nitrati, nitriti, ortofosfati e silicati) è stata effettuata dopo filtrazione del campione su filtri di acetato di cellulosa (porosità 0,45 µm); la determinazione dell'azoto totale e del fosforo totale (somma dei contributi organici ed inorganici disciolti e particellari) è stata eseguita sul campione tal quale.

I campioni di acqua filtrati e non filtrati, destinati alle analisi di laboratorio, mantenuti a bordo della M/N Poseidon a -18°C sono stati scongelati mediante forno a microonde immediatamente prima delle relative analisi.

L'apparecchiatura utilizzata per le determinazioni di ammoniaca, nitrati, nitriti e ortofosfati è costituita da quattro autoanalizzatori di tipo batch modello Micromac-1000 della Ditta Syssta, quella utilizzata per le determinazioni di azoto totale e fosforo totale è costituita da due autoanalizzatori a flusso continuo modello Flow-Sys della stessa Ditta produttrice.

Si è proceduto alla determinazione dei nutrienti secondo i principi analitici di seguito descritti sulla base delle schede tecniche delle metodologie di riferimento per il monitoraggio marino (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e ICRAM, 2001). Tali parametri, ad esclusione dei silicati, sono stati accreditati SINAL in seguito a verifica ispettiva superata nel mese di giugno 2006.

1.1.1.1 Azoto Nitrico (scheda 6)

Riduzione, in fase eterogenea, a nitriti mediante una colonna di cadmio rameizzato e successivo dosaggio dei nitriti totali per via colorimetrica (550±10nm): la concentrazione di azoto nitrico nel campione è stimata per differenza tra i nitriti totali e quelli presenti nel campione prima del passaggio su colonna. Il riducente utilizzato è il cadmio, che è stato parzialmente ricoperto dal rame (eluizione di una soluzione di solfato di rame al 2% come catalizzatore) ed impaccato in colonna, nella quale è stato successivamente fatto fluire il campione. Il limite di determinazione è 0,36 µmoli/l.

1.1.1.2 Azoto Nitroso (scheda 5)

Serie di reazioni che portano alla formazione di un composto diazoico colorato che viene dosato per via colorimetrica (550±10 nm). Questa procedura, tra le più sensibili analisi colorimetriche dirette, è specifica per i nitriti e non presenta alcuna variazione di efficienza in relazione alla forza ionica della soluzione in esame. Il limite di determinazione è 0,06 µmoli/l.

1.1.1.3 Azoto Ammoniacale (scheda 7)

Serie di reazioni, catalizzate fotochimicamente, che portano alla formazione del blu indofenolo. La concentrazione del composto viene poi determinata per via colorimetrica (630±10 nm). Il limite di determinazione è 0,50 µmoli/l.



1.1.1.4 Silicati (scheda 8 modificato)

La determinazione è effettuata mediante tecnica ICP (spettrometria di emissione) anziché mediante tecnica spettrofotometrica UV-VIS. Il limite di determinazione è 0,40 µmoli/l.

1.1.1.5 Ortofosfati (scheda 4)

Formazione di un complesso fosfomolibdico di colore blu a $880\pm 10\text{nm}$ dopo che il campione è stato fatto reagire in ambiente acido con acido ascorbico, ammonio molibdato e potassio antimonio tartrato. Il limite di determinazione è 0,10 µmoli/l.

1.1.1.6 Azoto e Fosforo Totali (scheda 9)

La procedura analitica prevede che ambedue gli elementi vengano dosati dopo ossidazione in linea del campione, mediante l'azione della luce UV, con la produzione, rispettivamente, di nitrato e ortofosfato. Quindi, si procede al loro dosaggio come per i nitrati e gli ortofosfati. I limiti di determinazione sono: 0,36 µmoli/L e 0,10 µmoli/l rispettivamente.

3.1.4 Il fitoplancton

I campioni di fitoplancton sono stati prelevati utilizzando un campionatore manuale e conservati in bottiglie di plastica scure da 500ml con tappo a vite in frigorifero a 4°C, dopo essere stati fissati con soluzione di Lugol 1%.

In laboratorio, prima di eseguire il conteggio delle cellule, il campione è stato sottoposto a sedimentazione secondo quanto descritto da Utermöhl. Questa fase prevede che dal campione si prelevino, dopo agitazione, uno o più sub-campioni di volume noto allo scopo di ottenere una sedimentazione ottimale dei microrganismi sul fondo della vaschetta.

Sono state utilizzate camere di sedimentazione combinate a volume variabile (da 10 a 25 ml), costituite ciascuna da un cilindro di sedimentazione dove sono stati versati i subcampioni, avendo cura di evitare la formazione di bolle d'aria. Quando si è ritenuta completata la sedimentazione si è proceduto al conteggio. L'analisi tassonomica è stata effettuata mediante l'uso del microscopio rovesciato a contrasto di fase (Zeiss Axiovert 25). Per il riconoscimento del fitoplancton sono stati consultati i seguenti testi: Thomas (1997), Chrétiennot-Dinet., (1990); Richard, (1987); Sournia (1986); Rampi e Bernhard (1978a;1978b; 1981).

Per valutare la variazione stagionale dei popolamenti fitoplanctonici è stato utilizzata la tecnica MDS (Multi Dimensional Scaling con l'utilizzo del programma PRIMER (*Plymouth Routines In Multivariate Ecological Research* (Carr et al. 1993)

Su tutte le stazioni per i quattro periodi in esame sono stati, inoltre, calcolati i seguenti parametri strutturali:

- numero di specie
- numero di individui
- indice di diversità specifica (Shannon e Weaver, 1949)
- indice di ricchezza specifica (Margalef, 1958)
- indice di equiripartizione o evenness (Pielou, 1966)



3.1.5 Lo zooplancton

Gli organismi considerati appartengono al mesozooplancton (convenzionalmente compresi fra 0,2 e 20 mm) e vengono pescati per mezzo di una rete standard (WP-2, Ø 57 cm, lunghezza totale 260 cm) con vuoto di maglia di 200 µm. Vengono eseguite pescate verticali in 7 stazioni (A1, B3, B4, C1, D2, D3, E1) e pescate orizzontali, a circa 0,5m di profondità, in corrispondenza delle batimetriche dei 5m, dei 20m e dei 30m: queste ultime sono state previste per evidenziare una diversificazione delle componenti dello zooplancton via via che ci si allontana dalla costa, riferite esclusivamente alle acque superficiali.

Gli organismi vengono raccolti in bottiglie di polietilene da 1L e immediatamente fissati con 40 ml di formaldeide al 37% neutralizzata. In laboratorio, prima di procedere con l'analisi, il campione viene lavato per eliminare la formalina, per evitare l'inalazione di vapori tossici da parte dell'operatore.

L'analisi viene effettuata su almeno 2 aliquote prelevate dal campione originale, opportunamente diluito. L'identificazione ed il conteggio degli organismi appartenenti ai diversi taxa viene eseguito allo stereomicroscopio (max 90 ×) utilizzando una capsula Petri con una griglia tracciata sul fondo per assicurare il conteggio di tutti gli individui presenti nella piastra.

L'analisi tassonomica viene approfondita a livello specifico con l'ausilio di un microscopio ottico per i gruppi che di norma sono prevalenti nel plancton costiero, vale a dire per i Copepodi e per i Cladoceri (questi ultimi abbondantissimi nel periodo estivo); per i gruppi oloplanctonici meno numerosi e per il meroplancton il livello tassonomico raggiunto è meno approfondito, data l'estrema varietà di organismi che vi appartengono. Il dato finale viene espresso in individui/m³.

3.1.6 Il macrozoobenthos

Il prelievo è stato effettuato mediante una benna Van Veen, avente superficie di presa di circa 0,1 m²; per ogni stazione di campionamento sono state effettuate 3 repliche. I campioni prelevati sono stati lavati con acqua di mare e contemporaneamente vagliati attraverso setacci con luce delle maglie di 0,5 mm; la frazione trattenuta è stata fissata in formaldeide tamponata al 5% in acqua di mare. In laboratorio i campioni sono stati lavati con acqua corrente, per eliminare la formalina, su setacci con maglia inferiore a quella utilizzata in campo.

Il materiale è stato smistato allo stereomicroscopio e la macrofauna è stata classificata, ove possibile, fino al livello di specie e conteggiata.

Per la classificazione dei Policheti, sono stati utilizzati i testi di Fauvel (1923, 1927); Fauchald (1977); Day (1967) e Campoy (1982) e le chiavi dicotomiche per la determinazione delle specie ricavate dai contributi al censimento dei Policheti italiani (Castelli, 1987, 1989, 1990; Castelli & Valentini, 1995; Cantone, 1989, 1996; Giangrande, 1989; Lardicci, 1989; Sordino, 1989; Gravina & Somaschini, 1990; Mollica, 1995). Per la classificazione dei Molluschi sono stati utilizzati i testi di Nordsieck (1968), Parenzan (1970, 1974, 1976) e Tebble (1976). Per gli Echinodermi è stato utilizzato il testo di Tortonese (1965), per i Crostacei i testi di Naylor (1972), Ruffo (1982, 1989, 1993), Falciai & Minervini (1993) e Riedl (1991).

Per la nomenclatura specifica si è fatto riferimento ai fascicoli della "*Checklist delle specie della fauna italiana*" relativi alla fauna bentonica marina (Minelli *et al.*, 1995). Il complesso della macrofauna è stato suddiviso con il criterio bionomico secondo i gruppi ecologici indicati da Pérès & Picard (1964) (Tabella 7).



Tabella 7 - Quadro riassuntivo dei principali termini usati in bionomia bentonica marina e relative abbreviazioni

BIOCENOSI-TIPO	
Denominazione	Tipo di ambiente
SFBC	Sabbie fini ben calibrate
SVMC	Sabbie fangose superficiali di moda calma
SGBV	Sabbie grossolane e ghiaie fini rimosse dalle onde
SGCF	Sabbie grossolane e ghiaie fini sotto l'influenza di correnti di fondo
SRPV	Sabbie relativamente protette dal moto ondoso
SFS	Sabbie fini superficiali
IETP	Invertebrati di acque molto inquinate
VTC	Fanghi terrigeni costieri
DC	Detritico costiero
DL	Detritico del largo
DE	Detritico infangato
C	Coralligeno
MI	Fondi mobili instabili
VB	Fanghi batiali
AP	Alghe fotofile
HP	Praterie di Posidonia
PREFERENZA PER IL SUBSTRATO	
Denominazione	Tipo di preferenza
Lre	Specie a larga ripartizione ecologica, su substrati sia duri che molli
Glar	Specie glareicole
Sab	Specie sabulicole
Lim	Specie limicole
Minut	Specie minuticole, legate sia a sabbia fine che a fango
Mixt	Specie misticole, tipiche di fondi eterometrici
Mo	Specie indicatrici di elevata presenza di sostanza organica
Sd	Specie di fondo duro
Sm	Specie di fondo molle
Int	Specie interstiziale
Infr	Infralitorale
Circ	Circalitorale

Sostanzialmente ogni specie di cui si conosce sufficientemente l'ecologia è assegnata ad una biocenosi-tipo fra quelle definite da questi autori, inoltre le specie sono classificate, secondo le loro preferenze ecologiche per il substrato, secondo l'intensità del legame con il substrato stesso e secondo il carattere più o meno esclusivo della loro appartenenza alla biocenosi-tipo.

La fauna è stata poi suddivisa, secondo le proposizioni di Fauchald & Jumars (1979) ed i lavori di Gambi & Giangrande (1985) e Bianchi & Morri (1985) nei quattro seguenti gruppi "trofico-ecologici":

- Detritivori superficiali e subsuperficiali (d.s.)
- Scavatori o burrowers (burr.)
- Carnivori ed onnivori (c.o.)
- Filtratori (filt.)



Al fine di cogliere chiaramente e di illustrare esplicitamente le caratteristiche fondamentali della struttura trofica, questa suddivisione piuttosto semplice è stata preferita ad altre più fini poiché il livello di imprecisione aumenterebbe in maniera proporzionale col procedere in ulteriori distinzioni.

Successivamente è stata elaborata la matrice quantitativa dei dati su cui calcolare, per ogni stazione, i seguenti parametri strutturali della comunità:

- numero di specie;
- numero di individui;
- indice di diversità specifica (Shannon & Weaver, 1949);
- indice di ricchezza specifica (Margalef, 1958);
- indice di equiripartizione o “evenness” (Pielou, 1966);
- indice di dominanza (Simpson, 1949).

Si tratta di parametri indicatori del grado di complessità delle biocenosi studiate, che prescindono, però, dalle caratteristiche e dalle esigenze delle singole specie che le compongono.

I dati di abbondanza della componente faunistica presa in esame sono stati anche analizzati tramite metodi multivariati di classificazione (Clarke & Warwick, 1994), utilizzando il software PRIMER (Plymouth Routines In Multivariate Ecological Research).

3.1.7 La biocenosi a “coralligeno”

1.1.1.7 Il campionamento distruttivo

Il metodo distruttivo del grattaggio comporta l’asportazione completa, mediante martello e scalpello, del popolamento presente in un’area di 20×20cm (400 cm²), cioè superiore all’area minima calcolata per le comunità algali di substrato duro del Mediterraneo (Boudouresque e Cinelli 1976; Boudouresque e Luck 1972; Boudouresque 1971; Cinelli *et al.* 1976).

Il materiale raccolto è stato conservato in una soluzione di acqua marina e formalina al 4%. In seguito gli organismi sono stati posti sotto al binoculare per poter determinare e misurare le specie non visibili ad occhio nudo. Se il ricoprimento era inferiore a 0,1 cm è stato considerato pari a 0,05%.

1.1.1.8 Campionamento fotografico

Per il campionamento fotografico è stata utilizzata la fotocamera digitale Canon S80 in grado di fotografare una superficie di circa 1.100 cm².

È stata eseguita una ripresa video di tutto il sito per avere la conferma dei requisiti imposti dal piano di campionamento (profondità, inclinazione della parete e estensione della stessa) e per rilevare tutte quelle specie di interesse biologico, ad esempio le gorgonie, che non possono rientrare, a causa delle dimensioni, nel frame dell’apparecchio fotografico.

Il campionamento fotografico viene fatto scattando 15 repliche fotografiche, scelte in modo casuale. Il calcolo di copertura dei singoli gruppi viene fatto utilizzando il programma ImageJ, il quale permette di calcolare la copertura sia degli strati vegetazionali sia dei taxa principali. Tali conteggi sono effettuati sovrapponendo all’immagine proiettata una griglia di 25 quadrati. A ciascun quadrato sarà assegnato un punteggio da 0 a 4 in base al suo grado di copertura ad opera di un particolare taxa; e i valori dei 25 quadrati saranno sommati a dare la



copertura totale di quel taxon per unità sperimentale. Se una specie è presente, ma in misura minore ad un quarto all'interno del quadrato della griglia, le viene assegnato un valore di copertura dello 0,2%.

L'identificazione degli organismi vegetali viene effettuata con l'uso del metodo degli strati vegetazionali suddividendoli in tre:

- incrostanti - calcificati e non
- feltro (turf)
- erette

Per quanto riguarda gli animali, vengono identificati i seguenti taxa:

- briozoi
- poriferi
- madreporaria solitari (ordine)
- madreporaria coloniali
- gorgonacea (ordine)
- alcyonacea (ordine)
- zoantharia (ordine)
- actiniaria (ordine)
- idrozoi (classe)
- sabellariidae (famiglia)
- serpulidae (famiglia)
- ascidiacea eretti (classe)

Gli organismi vagili non vengono considerati in questo tipo di analisi.

La struttura del popolamento coralligeno è stato analizzata tramite analisi multivariata della varianza PERMANOVA (Anderson 2001). Il popolamento è stato rappresentato graficamente mediante MDS.



3.1.8 La prateria di Posidonia

Lo studio è stato effettuato facendo riferimento alle metodiche analitiche per il monitoraggio marino costiero ai fini della Legge 979/82 (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e ICRAM, 2001) in ogni zona sono stati posizionati 10 corpi morti distanti l'uno dall'altro circa 5 metri. Inoltre, sono state effettuate misure di densità con il metodo del "quadrat relevè" e il prelievo di 10 rizomi per la successiva analisi fenologica e lepidocronologica da effettuare in laboratorio.

Tabella 8 - parametri per la descrizione dello stato di salute della prateria a *Posidonia oceanica*

Grandezze rilevate	Grandezze rilevate
Densità assoluta dei fasci fogliari	Coefficiente A totale
Densità relativa dei fasci fogliari	Lepidocronologia (Produzione fogliare per fascio)
Larghezza foglie giovanili	Lepidocronologia (Produzione fogliare per mq)
Lunghezza totale foglie giovanili	Produzione annuale per rizoma
Larghezza foglie intermedie	Profondità limite inferiore
Lunghezza totale foglie intermedie	Tipo di limite
Lunghezza tessuto verde foglie intermedie	Continuità della prateria
Lunghezza tessuto bruno foglie intermedie	Ricoprimento
Lunghezza tessuto bianco foglie intermedie	Scalzamento della prateria
Larghezza foglie adulte	Portamento rizomi (% rizomi plagiotropi)
Lunghezza totale foglie adulte	Distanza dal corpo morto n° 1 al limite inferiore
Lunghezza tessuto verde foglie adulte	Distanza dal corpo morto n° 2 al limite inferiore
Lunghezza tessuto bruno foglie adulte	Distanza dal corpo morto n° 3 al limite inferiore
Lunghezza tessuto bianco foglie adulte	Distanza dal corpo morto n° 4 al limite inferiore
Lunghezza della base foglie adulte	Distanza dal corpo morto n° 5 al limite inferiore
Numero medio di foglie per ciuffo	Distanza dal corpo morto n° 6 al limite inferiore
Indice fogliare per fascio	Distanza dal corpo morto n° 7 al limite inferiore
Indice fogliare per mq	Distanza dal corpo morto n° 8 al limite inferiore
Coefficiente A adulte	Distanza dal corpo morto n° 9 al limite inferiore
Coefficiente A intermedie	Distanza dal corpo morto n° 10 al limite inferiore

3.1.9 I sedimenti

Dall'inizio del monitoraggio il campionamento dei sedimenti è stato condotto utilizzando per il prelievo un box corer.

I campioni raccolti, dopo una prima sommaria descrizione, sono stati conservati in frigorifero a -4 °C. Al termine della campagna i prelievi sono stati posti in congelatore a -20 °C fino allo svolgimento delle analisi.

Dal campione ottenuto è stato prelevato lo strato superficiale di sedimento, non oltre i primi tre centimetri di profondità. Sui campioni ottenuti sono stati determinati la granulometria e i seguenti analiti: mercurio, arsenico, cromo, cadmio, rame, piombo, nichel.

Inoltre, i campioni di sedimento sono stati sottoposti alla determinazione dell'eventuale effetto tossico mediante prove di tossicità con batteri luminescenti (*Vibrio fischeri*) e alghe marine monocellulari (*Dunaliella tertiolecta*).



La separazione delle principali frazioni granulometriche (ghiaia: > 2 mm; sabbia: 0,063 mm < x < 2 mm; pelite: < 0,063 mm) è stata effettuata mediante setacciatura ad umido per la frazione fine (< 0,063 mm), seguita da setacciatura a secco con uno scuotitore meccanico della Tecnotest per la frazione > 0,063 mm.

Per la determinazione del contenuto di metalli i sedimenti sono stati mineralizzati con una miscela di acido nitrico-cloridrico 3:1 in fornello a microonde e analizzati con ICP plasma (Perkin Helmer Optima 2000 DV).

Tabella 9 - limiti di determinazione dei diversi elementi ($\mu\text{g/g}$) su sedimenti liofilizzati,

As	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	V	Zn	Al	Fe	Mn	Ag	Hg
2,0	0,2	0,2	1,0	2,0	0,3	1,0	1,0	0,5	1,0	0,3	0,5	0,05

Per controllare l'accuratezza della metodologia analitica è stato utilizzato il materiale certificato 1944 (National Institute of Standards and Technology-New York/ New Jersey Waterway Sediment).

Le analisi dei metalli sono state condotte con spettrofotometro Varian Spectra AA 220 Z con fornello di grafite GTA 110 Z (Cd, Pb) e con ICP plasma Varian Liberty AX-sequential ICP-AES (Cu, Cr e Ni). Il PACS-2 (sedimento portuale) e il MESS-3 (sedimento di estuario) sono forniti entrambi dal National Research Council of Canada.

		Cr	Ni	Cu	Pb	Cd
percentuali di recupero	PACS-2	87	102	101	100	103
	MESS-3	93	98	104	110	87
limiti di rilevabilità	mg/l	0,014	0,220	0,930	0,003	0,002

1.1.1.9 Prova di inibizione della crescita colturale con *Dunaliella tertiolecta*

Il metodo è utilizzato per la determinazione degli effetti tossici di composti chimici sulla crescita di una popolazione dell'alga marina unicellulare *Dunaliella tertiolecta* (ARPAT, 1998. *Metodologia di saggio algale per il controllo dei corpi idrici e delle acque di scarico*. Firenze).

Cellule algali di *Dunaliella tertiolecta* Butcher (clone disponibile presso l'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi Costieri del CNR) sono lasciate crescere in un terreno di coltura liquido (IRSA, 1978. *Metodologia di saggio algale per lo studio delle acque marine*. Quaderni IRSA n. 39. Roma), preparato mescolando quantità definite di nutrienti (rapporto N/P pari a 22,6) e di acqua di mare.

Il campione, appena giunto in laboratorio, è sottoposto a filtrazione con membrane da 0,45 μm per rimuovere il particolato (sia le alghe "indigene" e altri organismi sia altre particelle inorganiche), per permettere la crescita di una coltura algale pura e per evitare interferenze sulla misura della crescita (contatore di particelle). La conservazione del campione filtrato è fatta a 4°C, se è necessario prolungare il tempo di conservazione oltre una settimana è opportuno congelare il campione a una temperatura uguale o inferiore ai -20°C.

Il saggio algale prevede l'inoculo nei campioni da esaminare di una quantità standardizzata di cellule algali in fase di crescita esponenziale a concentrazione nota. Le colture algali così costituite sono incubate per un periodo di 72 ore.

Al termine del periodo di incubazione in ogni coltura è misurata (con un contaparticelle) la



crescita algale (CA72): l'inibizione è determinata come riduzione della crescita in relazione ad una coltura di controllo mantenuta sotto le stesse condizioni e costituita da terreno di coltura privo della matrice acquosa da esaminare.

Il campione deve essere diluito in una serie di almeno 5 concentrazioni espresse in termini percentuali rispetto al campione tal quale (100%; 50%; 25%; 12,5%; 6,25%), che dovrebbero consentire di ottenere diversi livelli di inibizione della crescita rispetto al controllo (da un valore inferiore al 10% ad un valore superiore al 90%): il valore di EC50 è la concentrazione corrispondente al 50% di inibizione rispetto al controllo.

Se l'effetto inibente è assente (assenza di effetto tossico), ma è presente un effetto stimolante la crescita algale in misura significativa, cioè la concentrazione finale di cellule algali è maggiore nel campione rispetto al controllo, significa che sono presenti sostanze nutritive in misura maggiore (o in rapporto N/P migliore) rispetto al terreno di coltura (effetto eutrofizzante).

1.1.1.10 Valutazione della tossicità con batteri luminescenti *Vibrio fischeri*

I batteri luminescenti, prevalentemente marini, appartengono ai generi *Photobacterium* e *Vibrio* e comprendono 6 specie: presentano forme a vita autonoma, saprofitiche e simbiotiche. L'emissione luminosa è catalizzata da luciferasi batteriche (ossigenasi a funzione mista connesse alla membrana cellulare) che utilizzano l'ossigeno molecolare per ossidare simultaneamente la luciferina (un'aldeide aliciclica) e la riboflavina 5-P (un Flavin-Mononucleotide ridotto).

La determinazione di un eventuale effetto tossico acuto è fatta combinando, in una cuvetta, volumi specifici del campione (con opportune diluizioni), con una sospensione di batteri bioluminescenti (specie *Vibrio fischeri* ceppo NRRL B 11177) e misurando la diminuzione della luminescenza emessa dai batteri stessi dopo un determinato tempo di contatto (30 min).

L'effetto inibitorio è espresso come EC50 (EC: Concentrazione Efficace) e corrisponde alla diluizione del campione, espressa in percentuale risp, che determina una diminuzione della bioluminescenza (misurata con Luminometro a 490nm) del 50 % rispetto a una coltura di controllo mantenuta sotto le stesse condizioni.

I campioni possono essere conservati a 2-5°C, al buio, per non più di 48 h oppure a -20°C per non più di 20 gg.

3.1.10 Il bioaccumulo nei mitili ("mussel watch")

I mitili (*Mytilus galloprovincialis*) provenienti da popolazioni naturali sono stati campionati in modo tale da selezionare circa 150 individui di taglia approssimativamente compresa tra il 70-90% della media delle taglie massime osservate.

Per cercare di avere misure influenzate in modo minore dalla variabilità dei fattori fisiologici (età, accrescimento, metabolismo, riproduzione, ecc.) e morfologici (taglia, peso, ecc.) delle popolazioni naturali si sono anche utilizzati organismi stabulati: mitili provenienti da un allevamento (taglia omogenea approssimativamente compresa tra il 70 e il 90% delle dimensioni massime della popolazione da cui sono raccolti) sono traslocati per 4 settimane nell'area da monitorare, immersi in mare all'interno di sacche a rete di nylon, contenenti circa 150-200 individui, ad una profondità tra 1 e 5 m, per poi essere prelevati ed analizzati.

Dopo il prelievo, i campioni possono essere congelati a -20°C o mantenuti refrigerati a circa 4°C in ambiente umido, ma non immersi, fino a 24 ore dal momento del prelievo. Ciascun



organismo viene pulito accuratamente sotto acqua corrente, estraendo il bisso dalle valve chiuse, dopodiché viene estratta la parte molle.

Dopo aver prelevato un quantitativo sufficiente di campione (considerando che si lavora sul liofilizzato è bene trattare una grande quantità di mitili, visto che l'umidità media dei tessuti molli è dell'85-90 %), viene sottoposto a liofilizzazione e, per poter effettuare l'analisi dei metalli pesanti, si deve ottenere un liofilo di almeno 1,3 g.

La tecnica per la determinazione dei metalli pesanti è quella esposta nelle metodiche ufficiali (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e ICRAM, 2001) e consiste nel trattare il liofilo con acqua regia (miscela composta da un volume di acido nitrico e tre volumi di acido cloridrico concentrati) e, poi, con acqua ossigenata. Ad attacco acido effettuato, viene fatto un ciclo termico in un sistema a microonde. La soluzione, così, ottenuta sarà opportunamente diluita a seconda del range di taratura dello strumento per l'analisi in spettrometria di massa (ICP-MS Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).



4 IL MONITORAGGIO DELL'ACQUA

4.1 PARAMETRI IDROLOGICI

4.1.1 Temperatura

Nel corso del monitoraggio Solvay i valori di temperatura misurati rientrano nei valori consono dei vari periodi. Le temperature medie superficiali (profondità 0,5 metri) sono risultate rispettivamente di 19,3 °C in primavera, di 23,6 °C in estate, di 17,5 °C in autunno e di 12,7 °C in inverno e si può notare (Figura 10) come i valori delle varie stazioni sono pressoché allineati a questo valore medio.

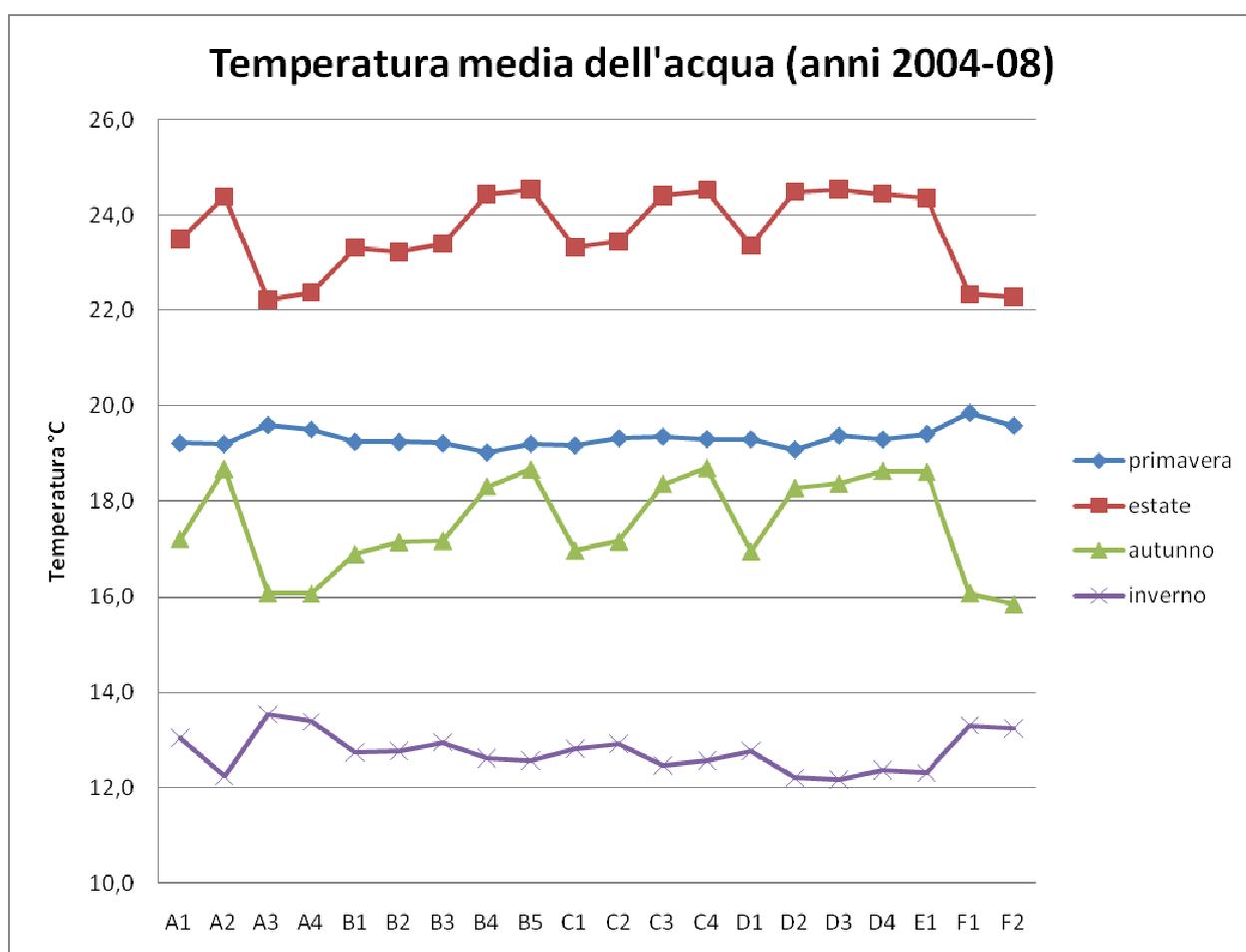


Figura 10 - temperatura superficiale nei diversi punti di prelievo

Analizzando i profili di temperatura lungo la colonna d'acqua durante l'estate (Figura 11), si distinguono bene le stazioni al largo, dove il fondale alto permette la formazione completa del termoclino (acque stratificate), rispetto alle stazioni più vicine alla costa caratterizzate da acque ben rimescolate.

Nelle campagne autunnali i valori di temperatura sono, in generale, coerenti con quanto è noto per le zone costiere del Mediterraneo occidentale in questa stagione: il valore medio superficiale è di 17,5 °C.

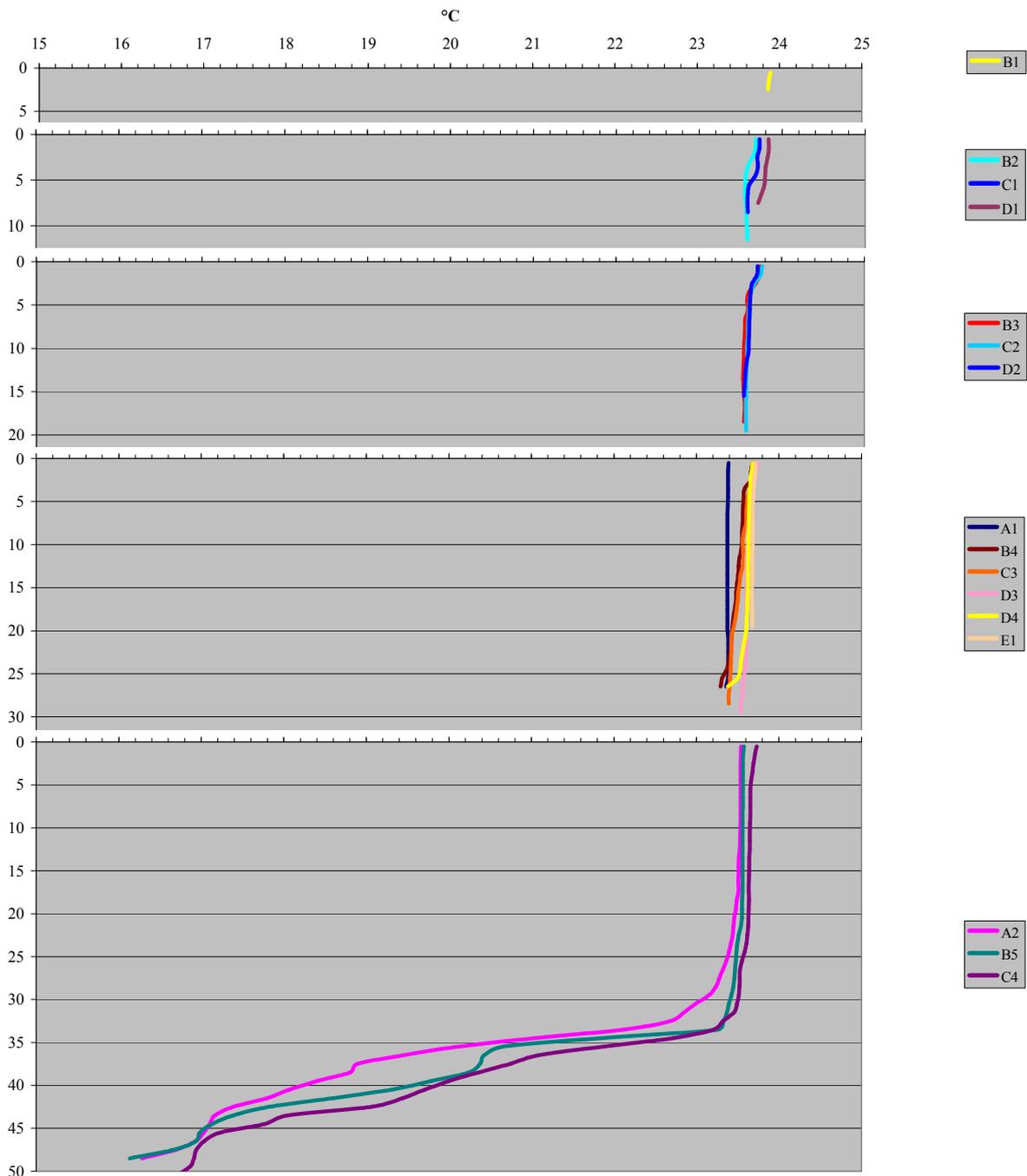


Figura 11 - Profili di temperatura (°C) lungo la colonna d'acqua (profondità in m) nelle diverse stazioni durante le campagne estive

I profili di temperatura sono più variabili rispetto all'estate, in conseguenza delle influenze più o meno accentuate di fattori terrigeni (apporti fluviali e precipitazioni sono maggiori in autunno), soprattutto nelle stazioni prossimali alla costa. In particolare, sono da segnalare i profili delle stazioni C1, C2 e D1 che assumono un andamento inusuale rispetto agli altri (Figura 12): dopo un'iniziale diminuzione (fino a 5-10m) segue un rapido aumento di temperatura che prosegue per il resto della colonna d'acqua. Questo andamento atipico in alcune delle stazioni più vicine alla costa si è riscontrato anche in altre precedenti campagne di monitoraggio Solvay ed una possibile spiegazione è certamente quella di cospicui apporti di acque calde verso il fondo.



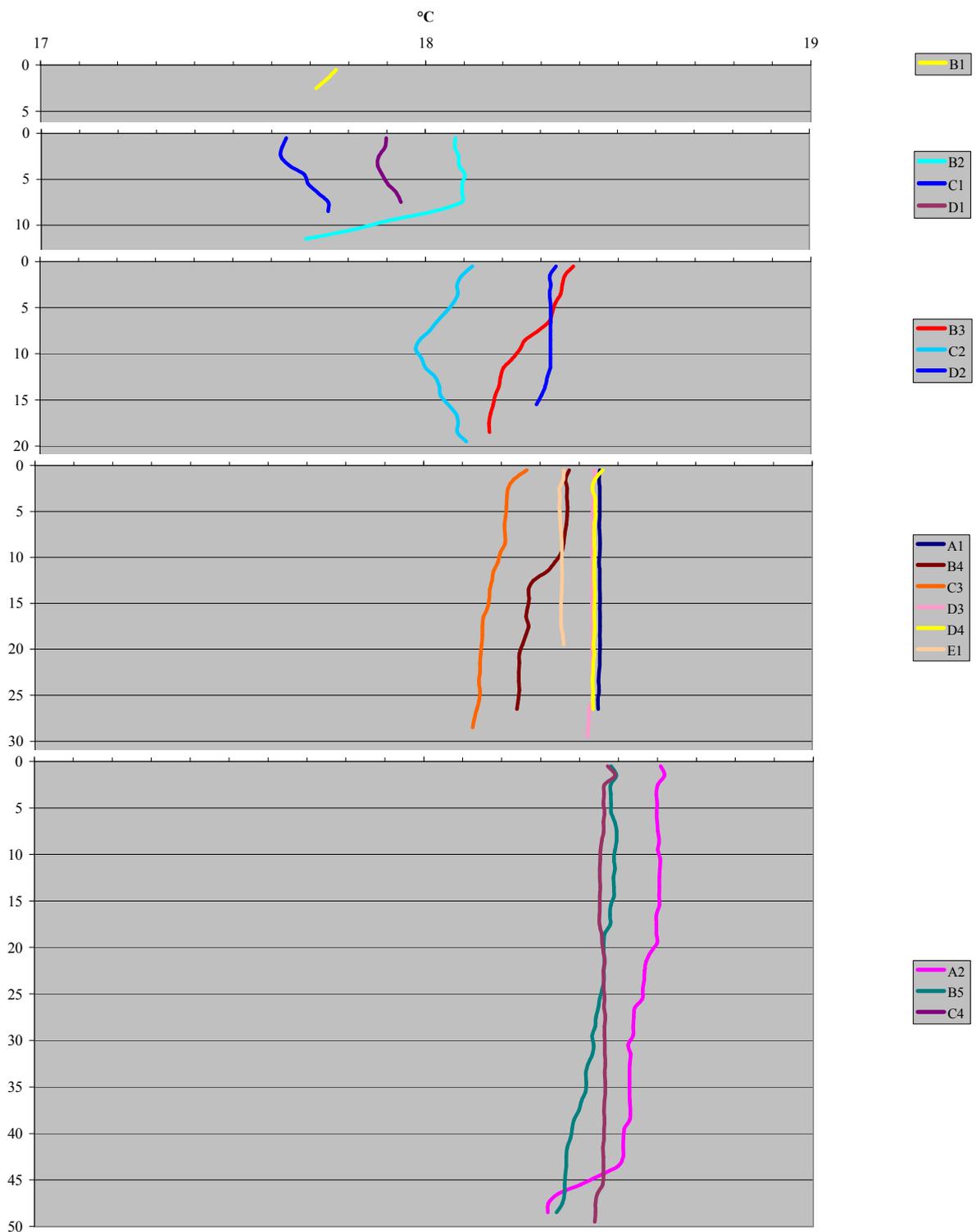


Figura 12 - Profili di temperatura (°C) lungo la colonna d'acqua (profondità in m) nelle diverse stazioni durante le campagne autunnali

Nel corso del monitoraggio dell'anno 2007 la campagna relativa al mese di giugno ha evidenziato una diversità tra stazioni costiere e prossime allo scarico Solvay da quelle disposte più a settentrione e relativamente più distanti dallo scarico. Dalla figura 13 si può distinguere chiaramente questa diversità, infatti i profili delle stazioni più costiere e più prossime allo

scarico (A3, B1, B2, B3, C1, C2, D1) hanno fatto registrare una temperatura superficiale di circa 0.6 °C inferiore rispetto alle quattro stazioni più distanti (A1, A4, F1, F2).

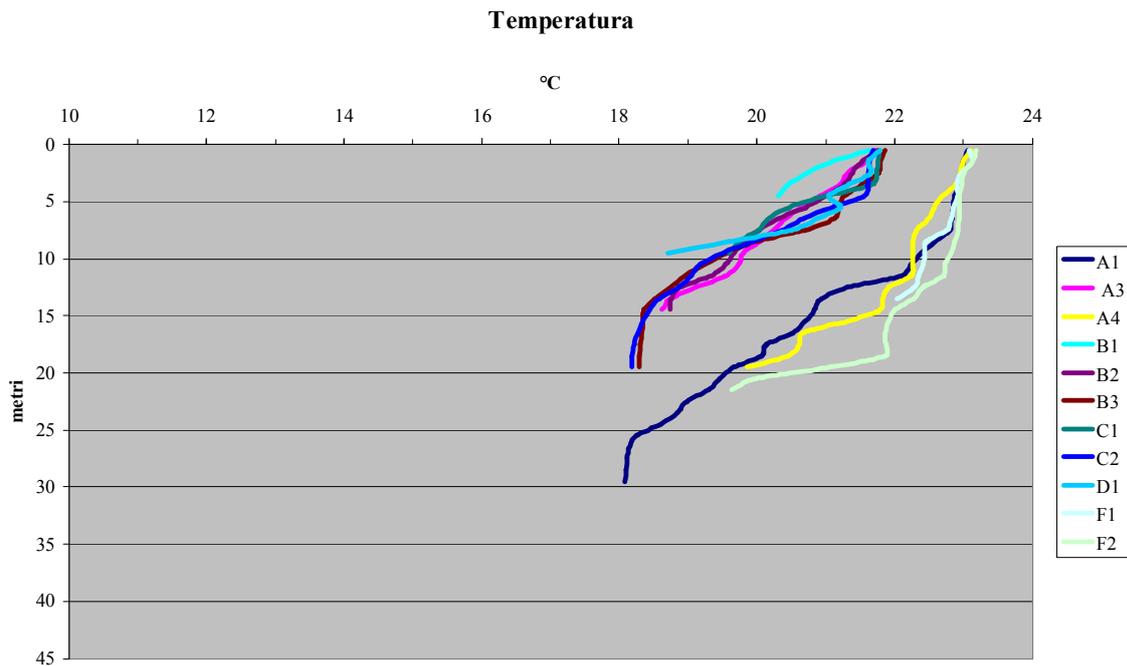


Figura 13. Profili temperatura mese di giugno 2007.

Tale differenza si è tuttavia mantenuta pressoché invariata lungo tutto il profilo della colonna d’acqua.

Nel mese di luglio i valori di temperatura sono più omogenei con valori superficiali distribuiti intorno a 23.5 °C. Anche i valori lungo la colonna d’acqua, salvo alcune eccezioni, hanno una distribuzione abbastanza analoga. Nella figura 14 sono riportati gli andamenti della temperatura della colonna d’acqua nelle stazioni monitorate.

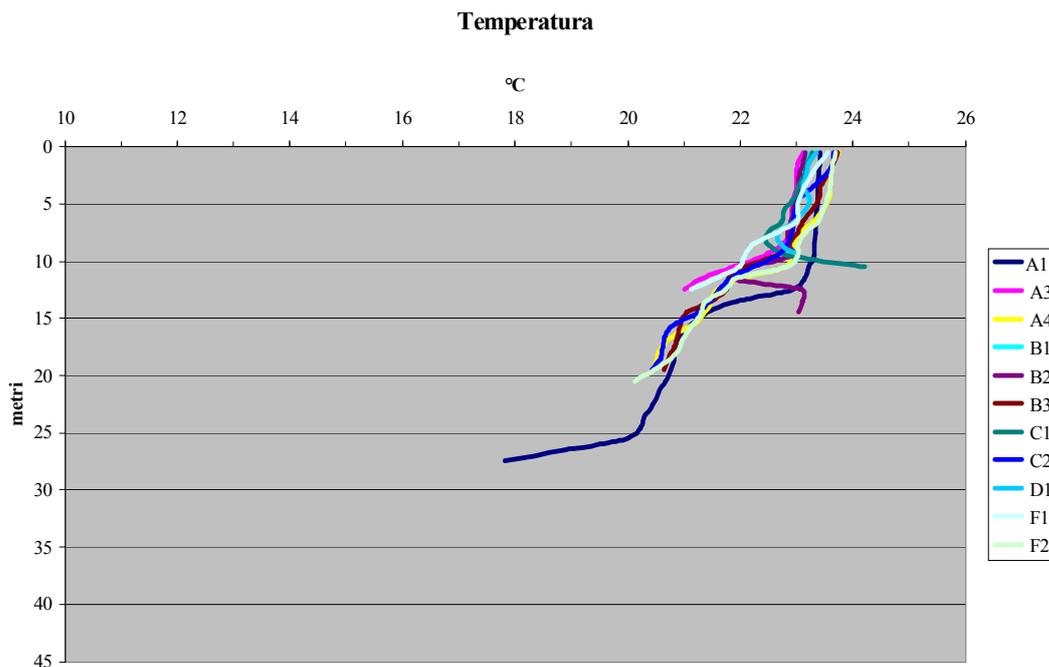


Figura 14. Profili temperatura mese di luglio 2007.

Da una più attenta lettura del grafico della figura 14 si nota come nelle stazioni B2, C1 e D1 i profili della temperatura negli strati più profondi subiscono una inversione di andamento rispetto agli altri con un evidente aumento della temperatura presumibilmente per un apporto di acque a temperatura più alta. Nelle figure 15 e 16 sono riportati i singoli andamenti delle stazioni sopra menzionate.

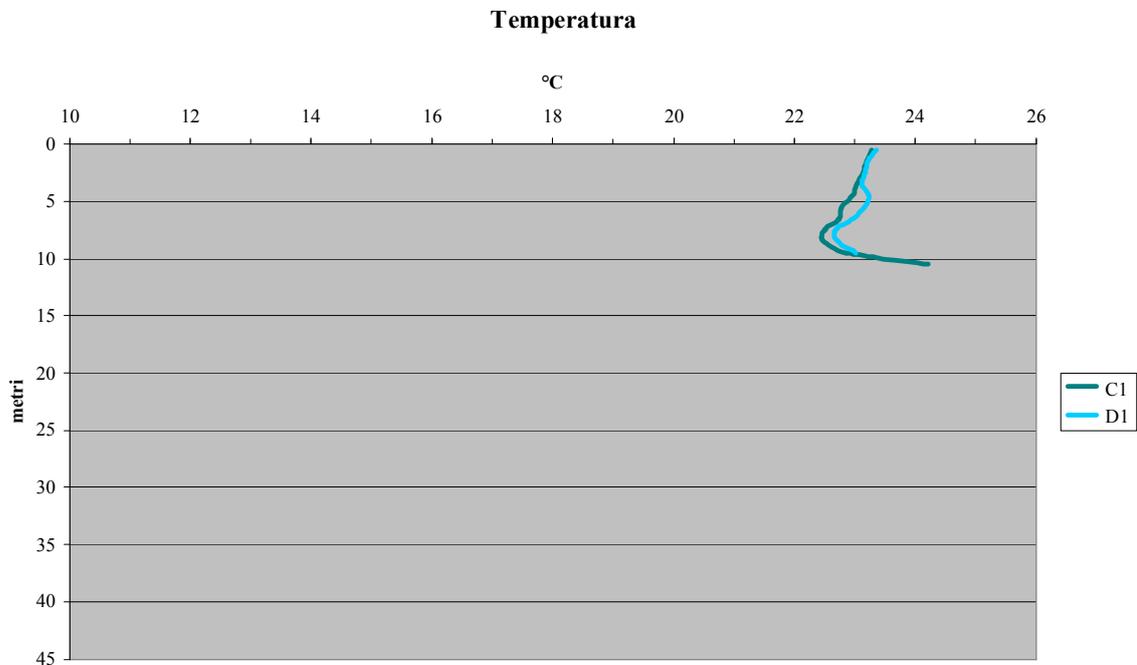


Figura 15. Profili temperatura alle stazioni C1 e D1.

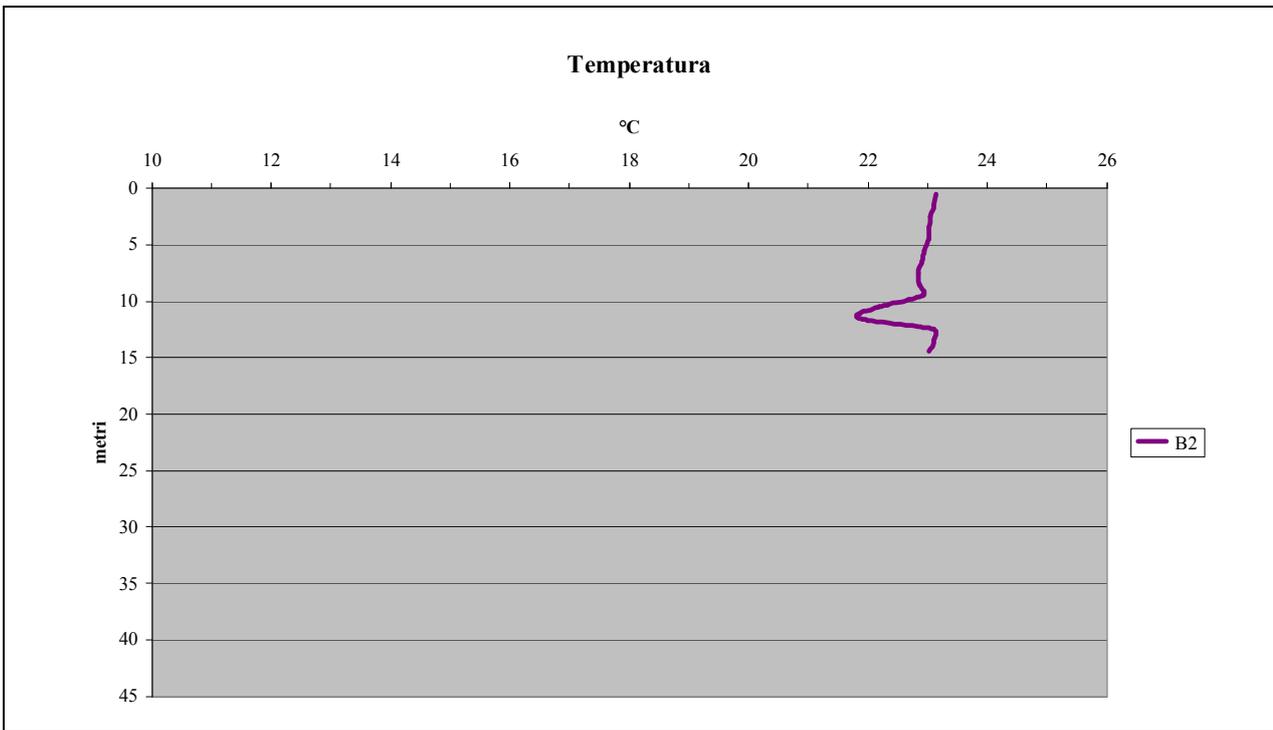


Figura 16. Profili temperatura alla stazione B2

Durante il mese di agosto gli andamenti della temperatura, come si vede dalla figura 17 di seguito riportata, sono alquanto omogenei per le varie stazioni. Anche in questo periodo gli andamenti di alcune stazioni mostrano un trend inverso.

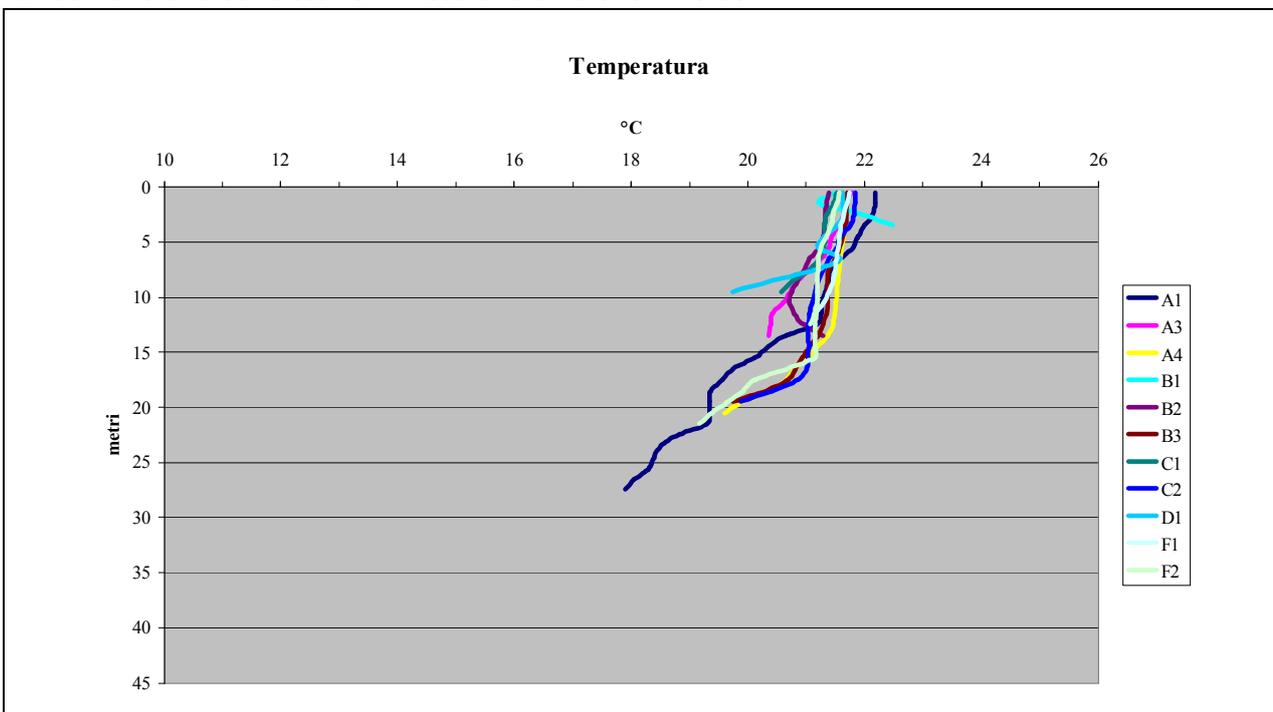


Figura 17. Profili della temperatura mese di agosto 2007.

Infatti, nelle stazioni B1, B2 e D1 si verifica un aumento della temperatura negli strati profondi della colonna d'acqua. Per le stazioni B2 e D1 questo anomalo andamento si è verificato anche nel mese precedente; per la stazione B1 l'andamento è decisamente marcato



tanto che il salto termico è di circa un grado centigrado. Nel grafico di seguito sono riportati gli andamenti delle stazioni B1 e B2.

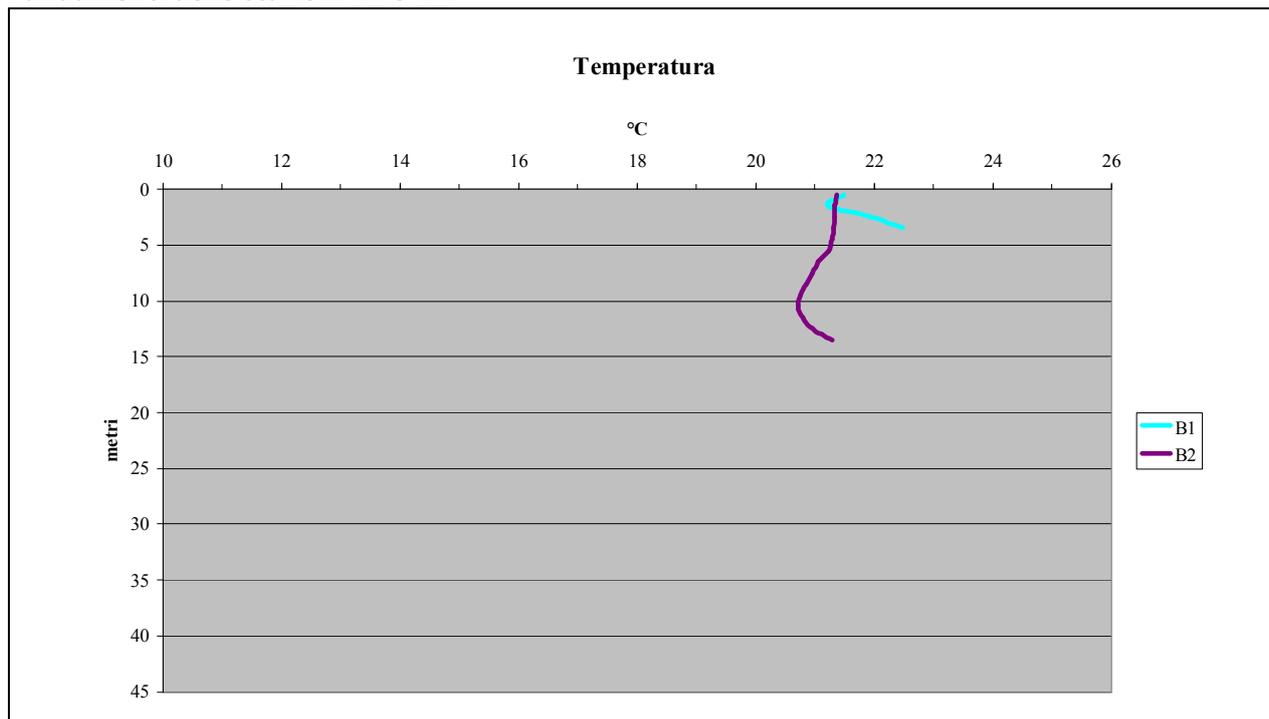


Figura 18. Profili della temperatura alle stazioni B1 e B2

L'andamento dei profili della temperatura durante il mese di settembre mostrano i primi segni del cambiamento stagionale, infatti la stratificazione è meno accentuata e anche i termoclini sono meno pronunciati. Nella figura 19 sottostante è riportato il grafico degli andamenti dei profili di temperatura nel mese di settembre.

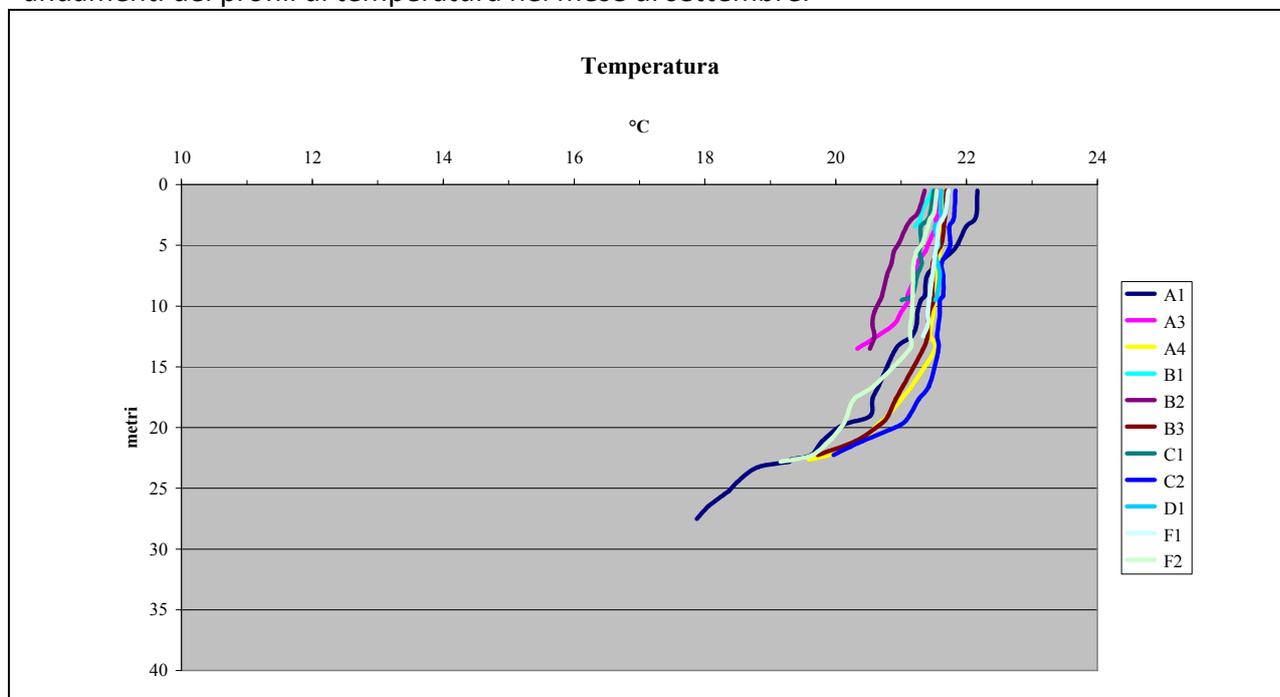


Figura 19. Profili di temperatura nel mese di settembre 2007.

Durante il mese di ottobre i profili della temperatura hanno un andamento tipico di acque rimescolate con valori superficiali tutti attestati intorno ai 16° C e con una buona similarità dei



valori anche negli strati sottostanti. Nella figura 20 è riportato il grafico dei profili del mese di ottobre.

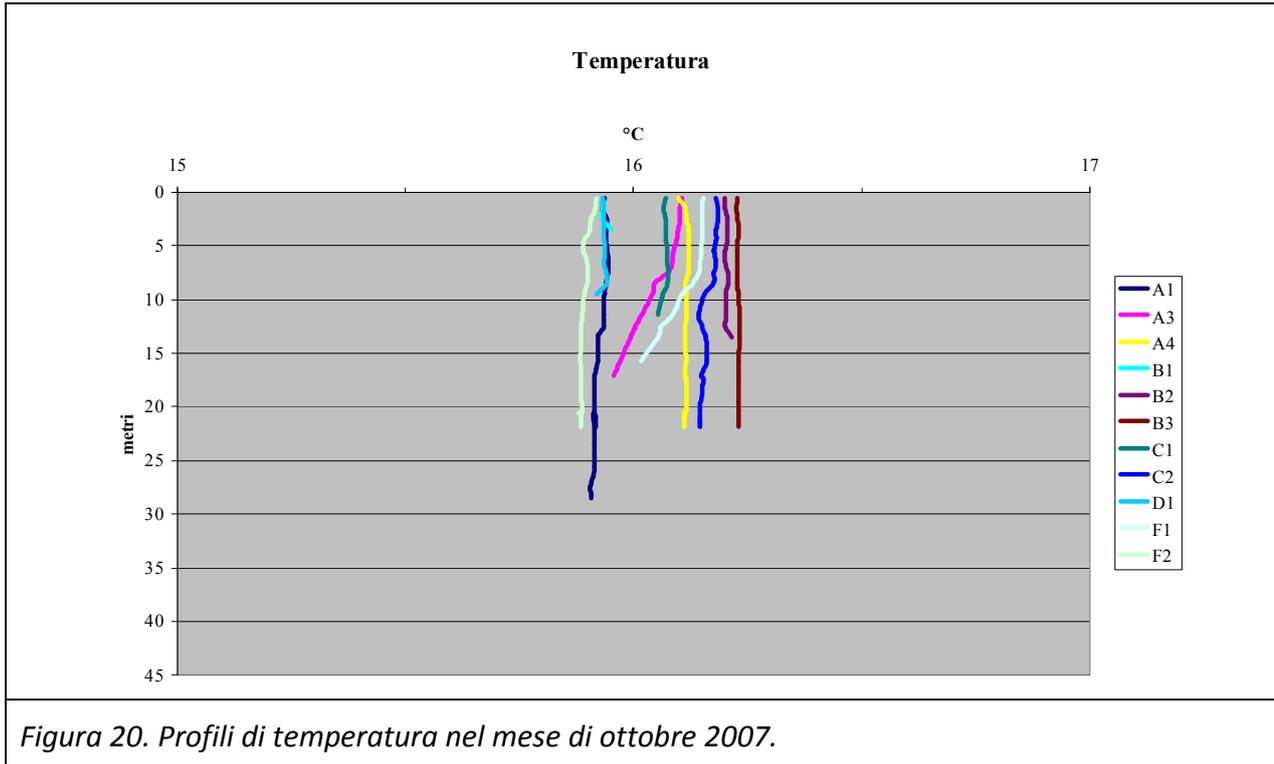


Figura 20. Profili di temperatura nel mese di ottobre 2007.

I profili di temperatura riscontrati nel mese di novembre sono tipici di acque ben rimescolate con valori relativamente simili in tutta la zona interessata dal monitoraggio. I valori di temperatura sia superficiali che quelli degli strati sottostanti si attestano all'incirca intorno al valore di 15.800 °C ad eccezione delle stazioni B1 e C1 che si discostano di poco dalla media: per la stazione C1 si sono registrati valori di poco superiori (di circa 0.1 °C) e viceversa per la stazione B1 con valori più bassi di circa 0.1 °C. Nella figura 21 sono riportati i profili del mese di novembre .

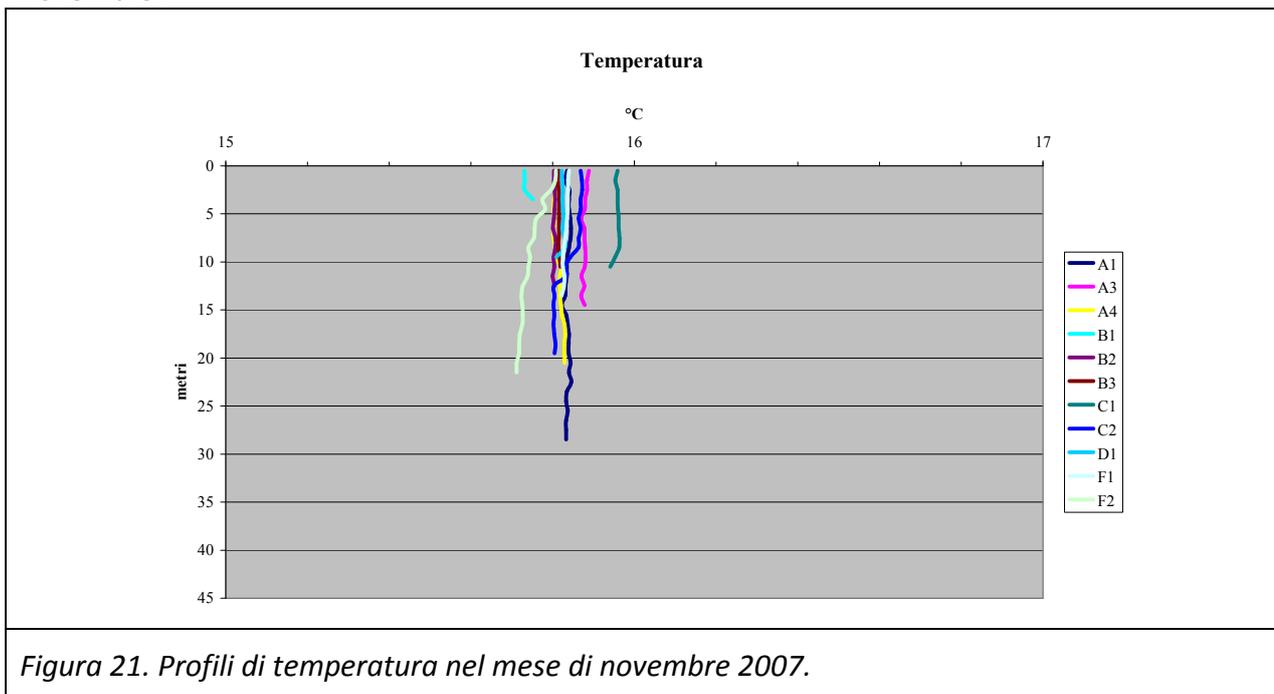


Figura 21. Profili di temperatura nel mese di novembre 2007.



I profili di temperatura registrati nel mese di dicembre mostrano una relativa eterogeneità. Dalla figura 22 dove è riportato il grafico dei profili di temperatura è possibile distinguere le stazioni più prossimali alla costa e quindi più influenzabili da effetti terrigeni rispetto alle stazioni più distanti. Ben evidente è il dato della stazione A1 i cui valori differiscono di almeno mezzo grado in più rispetto ai valori delle altre stazioni e tale differenza si può giustificare con la distanza maggiore di questa stazione dalla costa.

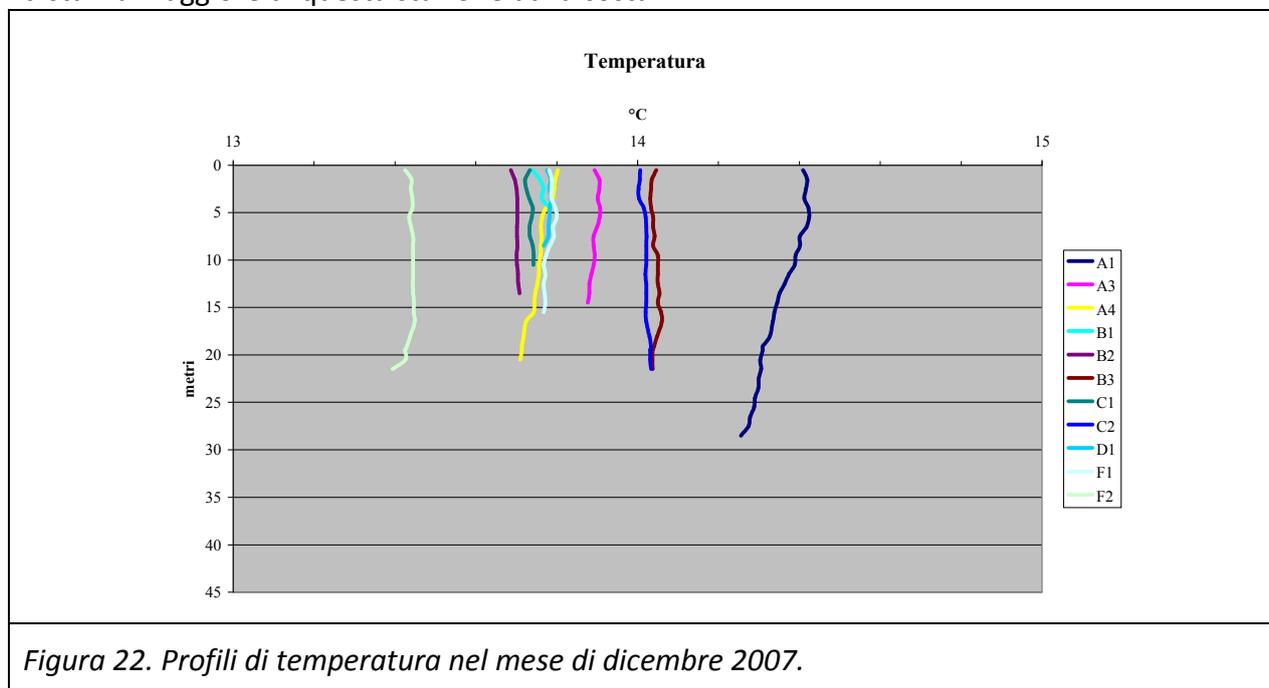


Figura 22. Profili di temperatura nel mese di dicembre 2007.

Nel proseguo del monitoraggio Solvay durante il 2008 i profili di temperatura registrati nello svolgimento della prima campagna invernale hanno mostrato valori rispondenti alle condizioni stagionali. Infatti i valori di temperatura di tutte le stazioni sono distribuiti intorno al valore di 13 °C, valore tipico delle acque marine del Mar Mediterraneo durante la stagione invernale. Come sempre le minime differenze di valori di temperatura tra le varie stazioni si possono motivare con la maggiore, o viceversa, minore vicinanza dalla costa che decisamente influenza i parametri come la temperatura e la salinità. Nella figura 23 sono riportati i profili di temperatura registrati durante la prima campagna stagionale invernale del 2008.

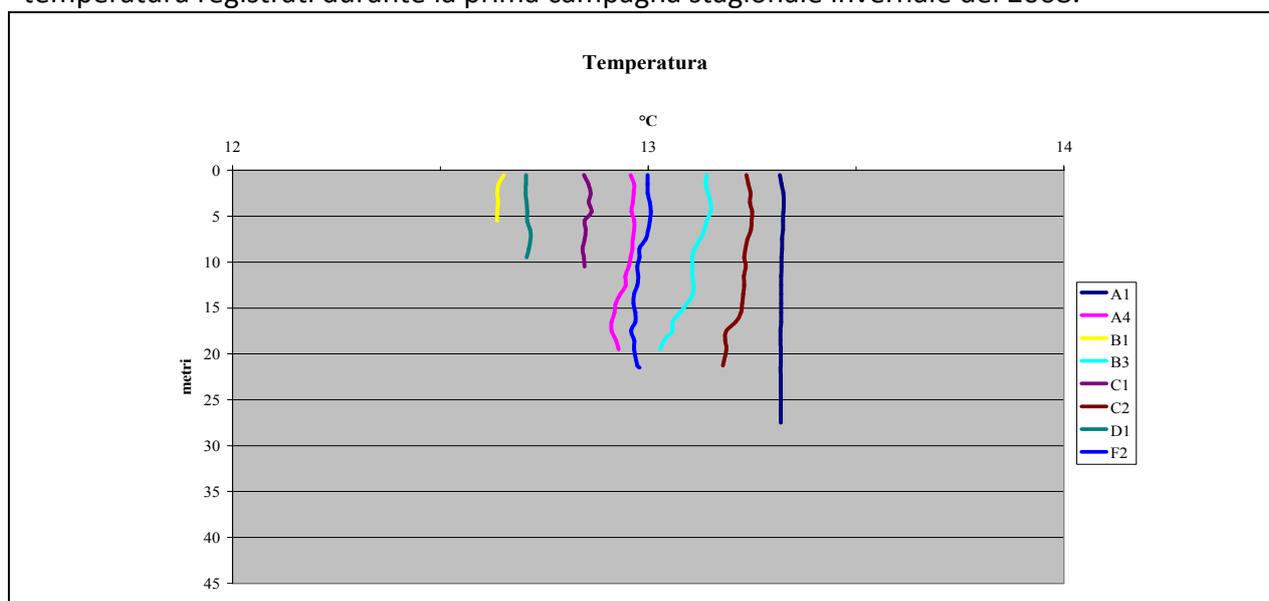


Figura 23. Profili di temperatura durante la campagna invernale 2008.

La disposizione dei profili di temperatura delle varie stazioni intorno al valore di 13 °C rispecchia la distribuzione fisica delle stazioni in relazione alla distanza dalla costa.

Con l'ultima campagna primaverile del monitoraggio Solvay i profili dei valori di temperatura hanno mostrato un deciso incremento che ovviamente è derivato all'aumento del fotoperiodo e del conseguente aumento dell'irradianza solare. La figura 24 mostra i profili ottenuti durante questa campagna.

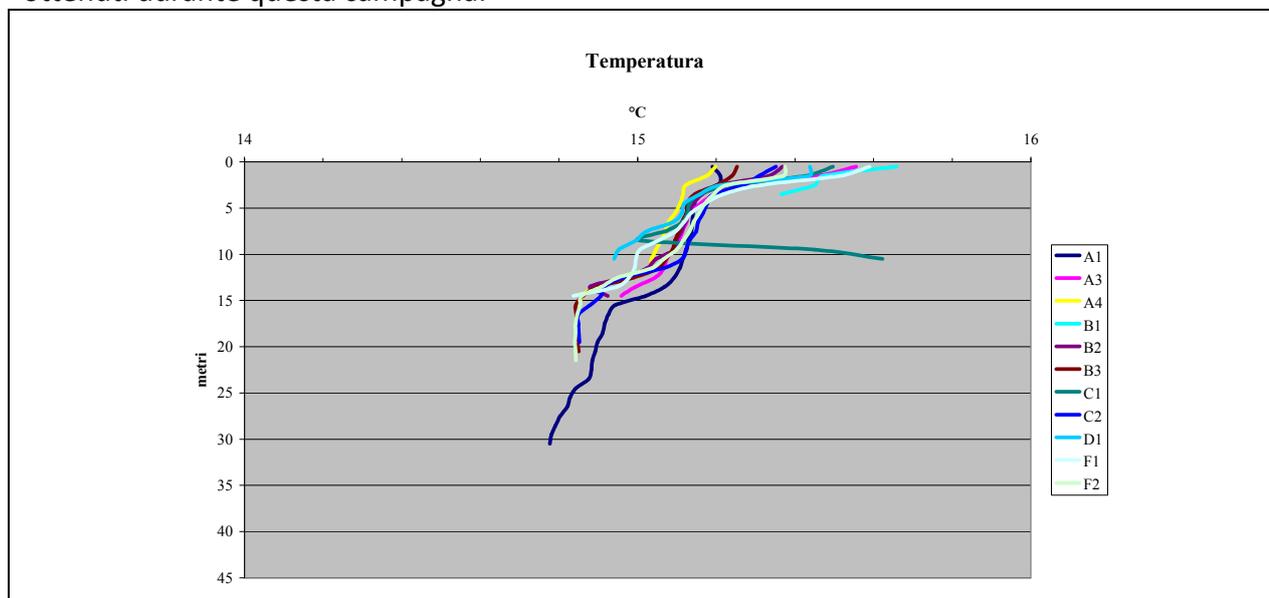
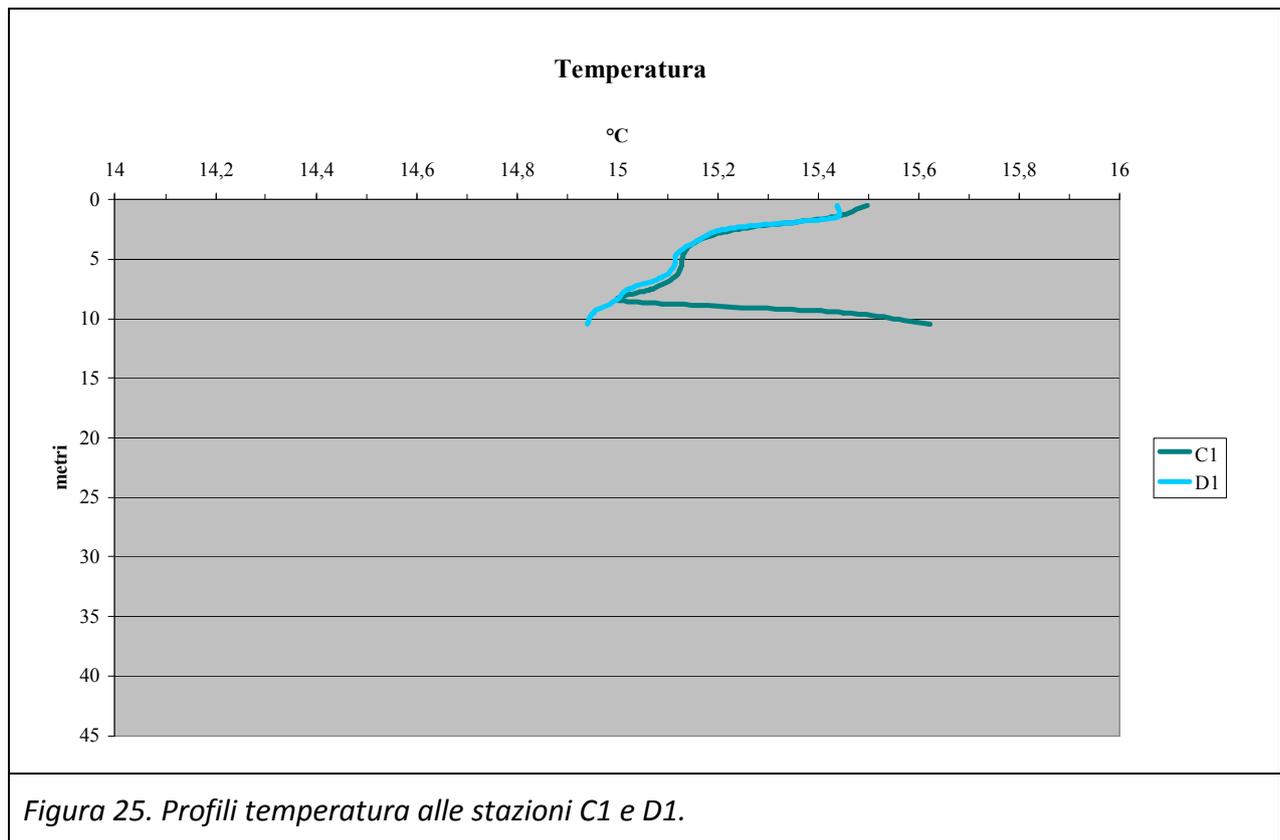


Figura 24. Profili di temperatura durante la campagna primaverile 2008.

Un particolare evidente che si distingue dal grafico della figura 24 è l'andamento del profilo della temperatura della stazione C1 che subisce un'anomalo aumento dei valori di temperatura in prossimità del fondo; chiaro segno di acque con densità più pronunciate nonostante i valori relativamente più alti di temperatura. Nella figura successiva è riportato l'andamento del profilo della stazione C1 e anche quello della stazione D1 che è situata su un fondale di uguale profondità alla stazione C1 a maggior distanza dallo scarico Solvay, il cui profilo non mostra particolari condizionamenti.





Il profilo della temperatura nella stazione C1 spesso ha presentato delle anomalie nell'andamento, ma anche il profilo della stazione D1 in sporadiche occasioni ha presentato un andamento con vistose anomalie.

4.1.2 Salinità

Solitamente la salinità del Mar Tirreno subisce piccole variazioni durante l'arco dell'anno, imputabili ai fenomeni di evaporazione e precipitazione con andamenti legati ai periodi stagionali, e tali caratteristiche sono state riscontrate anche per il monitoraggio Solvay, con valori di salinità tipici del periodo di campionamento (estivo od autunnale). La salinità media

superficiale è risultata di 38,0 psu e solo poche stazioni si discostano significativamente da questo valore (Figura 2626), mentre a quote più profonde i valori convergono intorno al valore 38,20 psu.

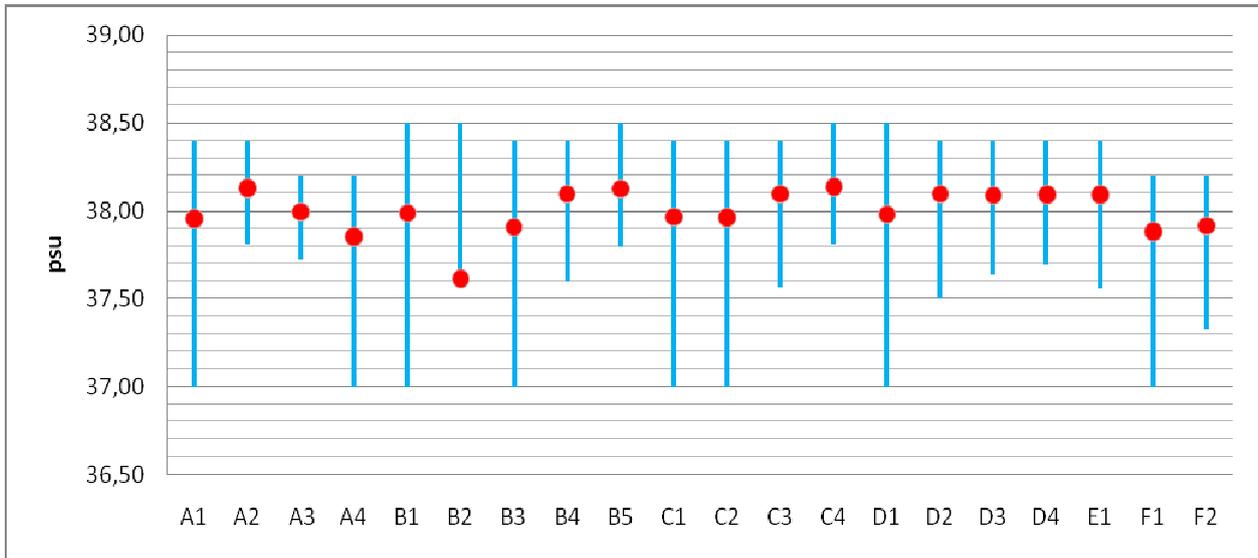
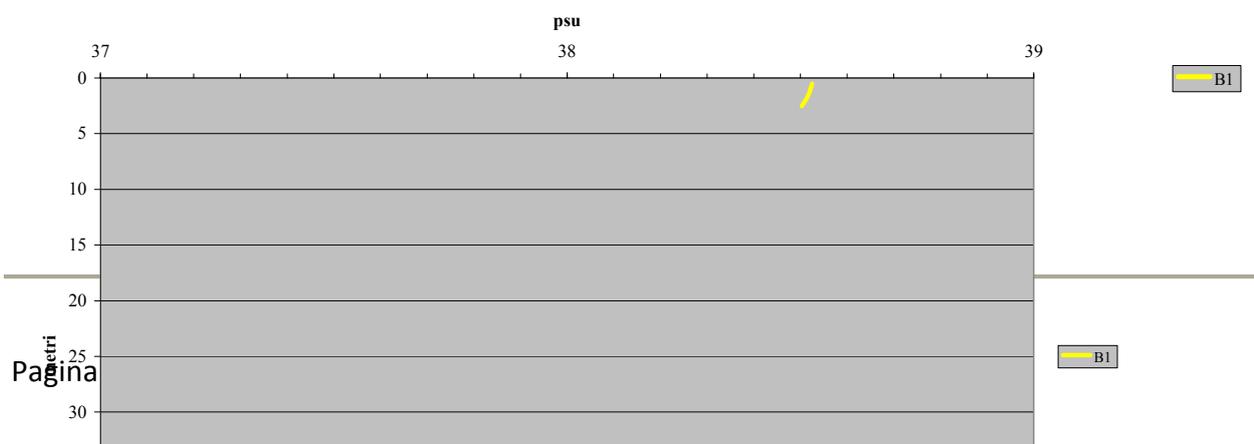


Figura 26 - salinità superficiale nei diversi punti di prelievo (max, media, min) anni 2004-08

I profili di salinità durante la stagione estiva denotano una relativa omogeneità (Figura 277) e solo nelle stazioni più al largo (A2, B5 e C4) si può notare una stratificazione con un rapido calo di salinità in corrispondenza del termocline a circa -35m.



4 Il monitoraggio dell'acqua

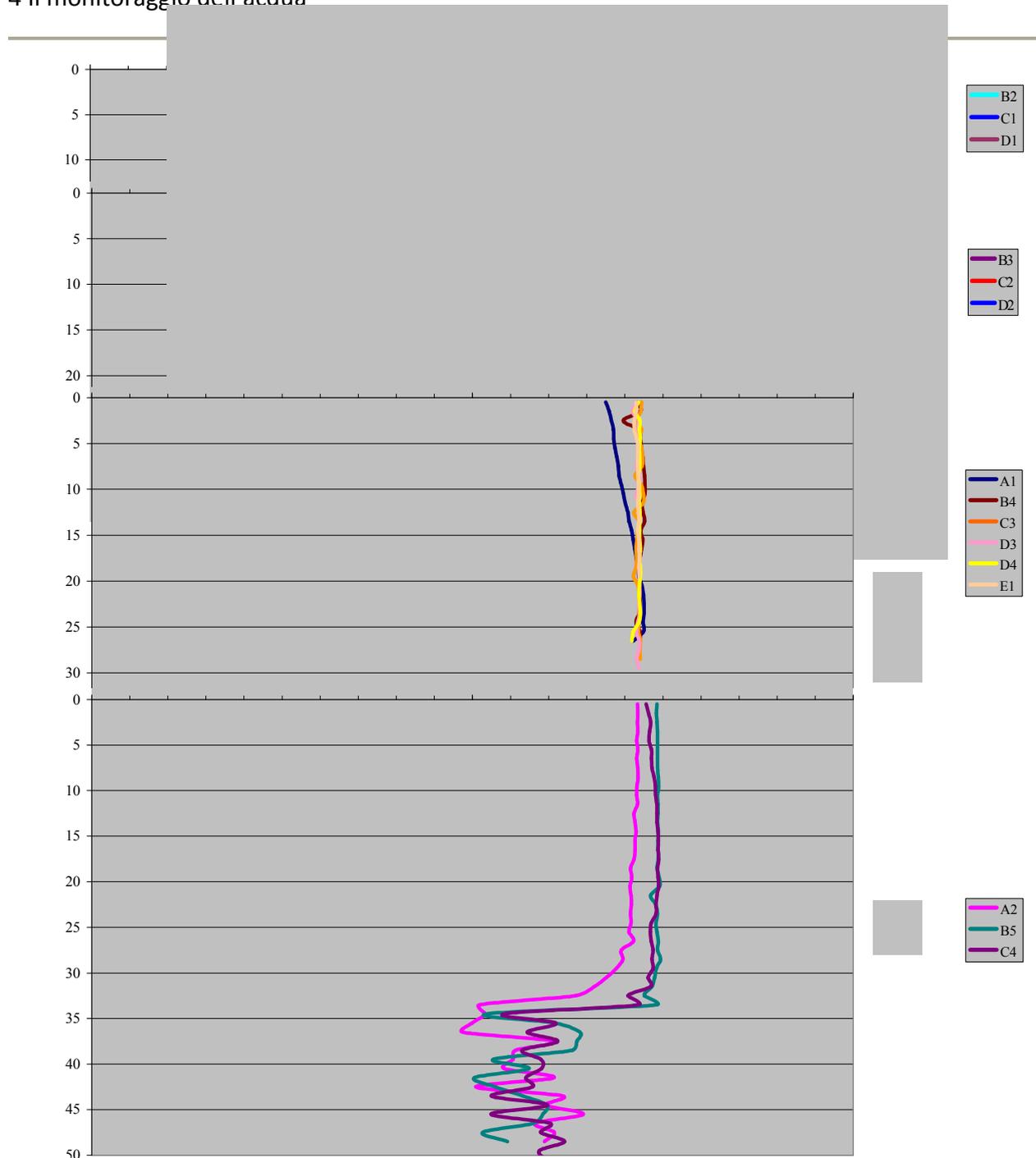
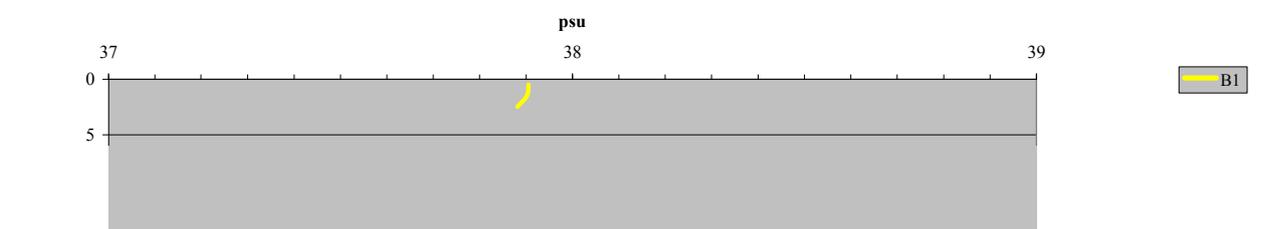


Figura 27 - Profili di salinità (psu) lungo la colonna d'acqua (profondità in m) nelle diverse stazioni durante le campagne estive

Durante la campagna autunnale vi è una sostanziale omogeneità nei valori di salinità nei lungo la colonna d'acqua, pressoché in tutta l'area sottoposta al monitoraggio, tranne che nel caso delle stazione C1 e D1, il cui profilo, come già detto, evidenzia la presenza di acqua dolce in superficie (Figura 28).



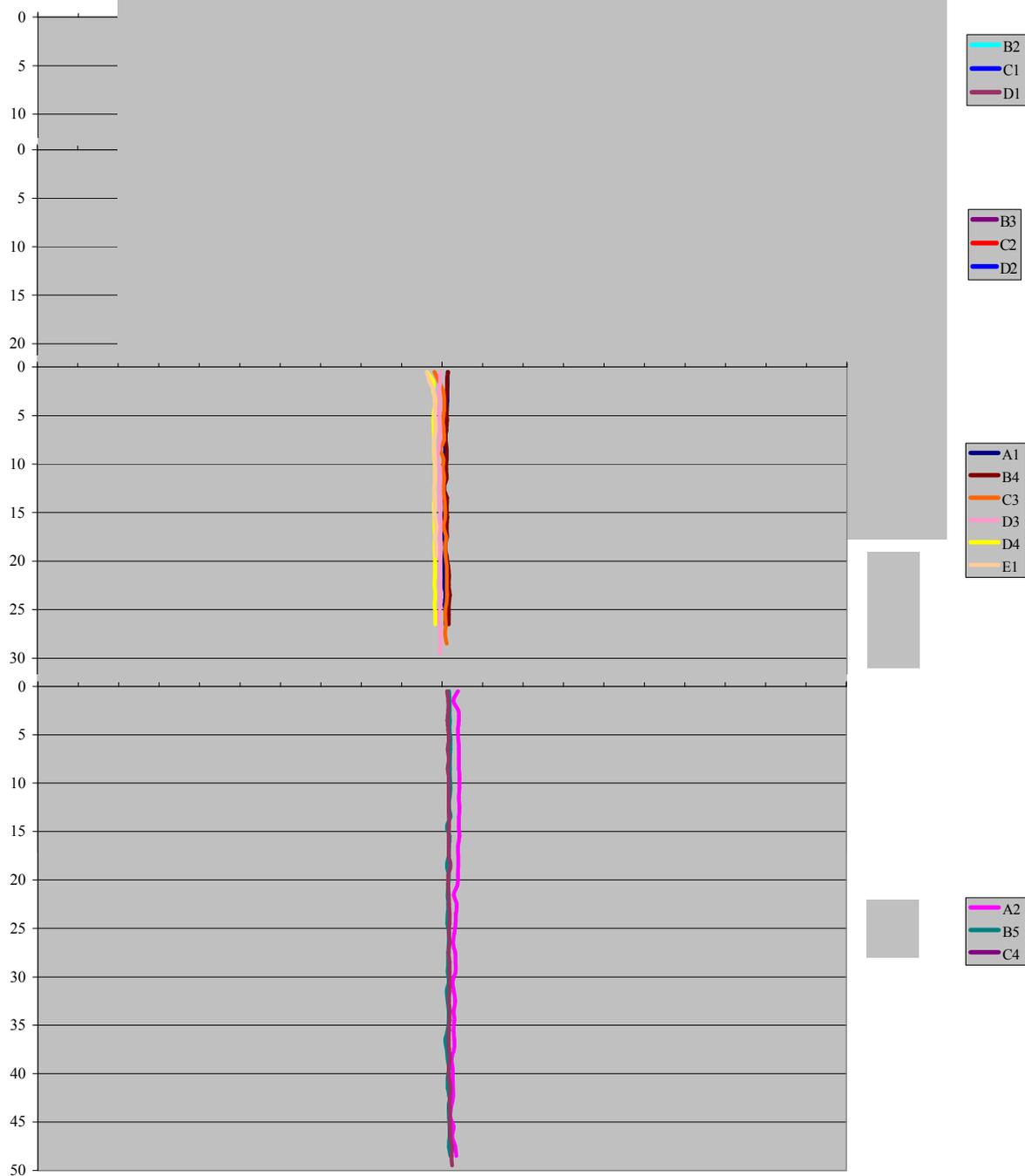


Figura 28 - Profili di salinità (psu) lungo la colonna d'acqua (profondità in m) nelle diverse stazioni durante le campagne autunnali

I dati di salinità relativi al monitoraggio svoltosi durante il 2007 hanno confermato valori analoghi a quelli registrati durante gli anni precedenti del monitoraggio Solvay. I dati di salinità che sono stati raccolti nel mese di luglio rientrano, salvo le solite eccezioni, nel range tipico delle acque marine. Nella maggior parte delle stazioni i valori di salinità si sono attestati intorno ad un valore di 38,100 psu, ma per le stazioni B2,C1 e D1 presentano valori superficiali di salinità di poco inferiore, infatti come si può notare dalla Figura 29 di seguito riportata i tre profili si attestano intorno al valore di 38,000 psu.



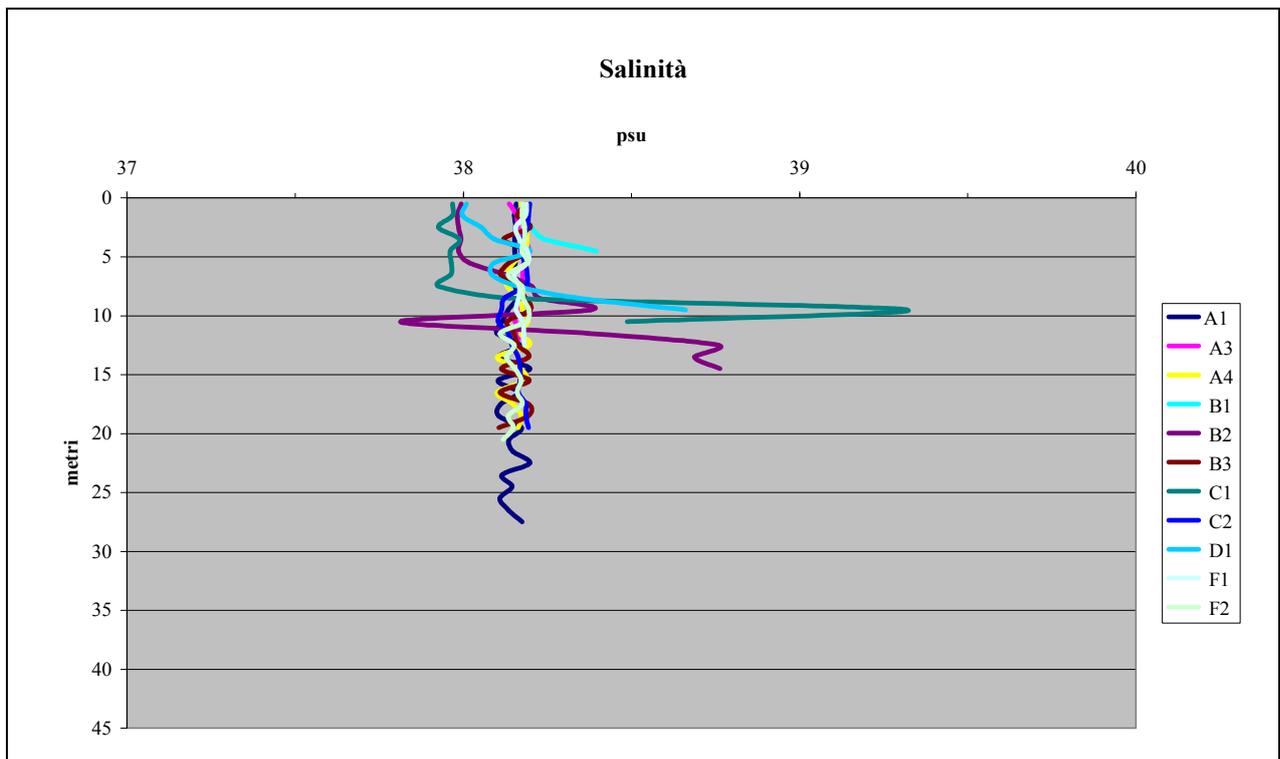


Figura 29. Profili di salinità nel mese di luglio 2007.

In queste tre stazioni i singoli profili sono decisamente anomali segno evidente di un forte disturbo. Nelle figure di seguito sono riportati i singoli profili delle stazioni in esame (Figura 30 e Figura 31).

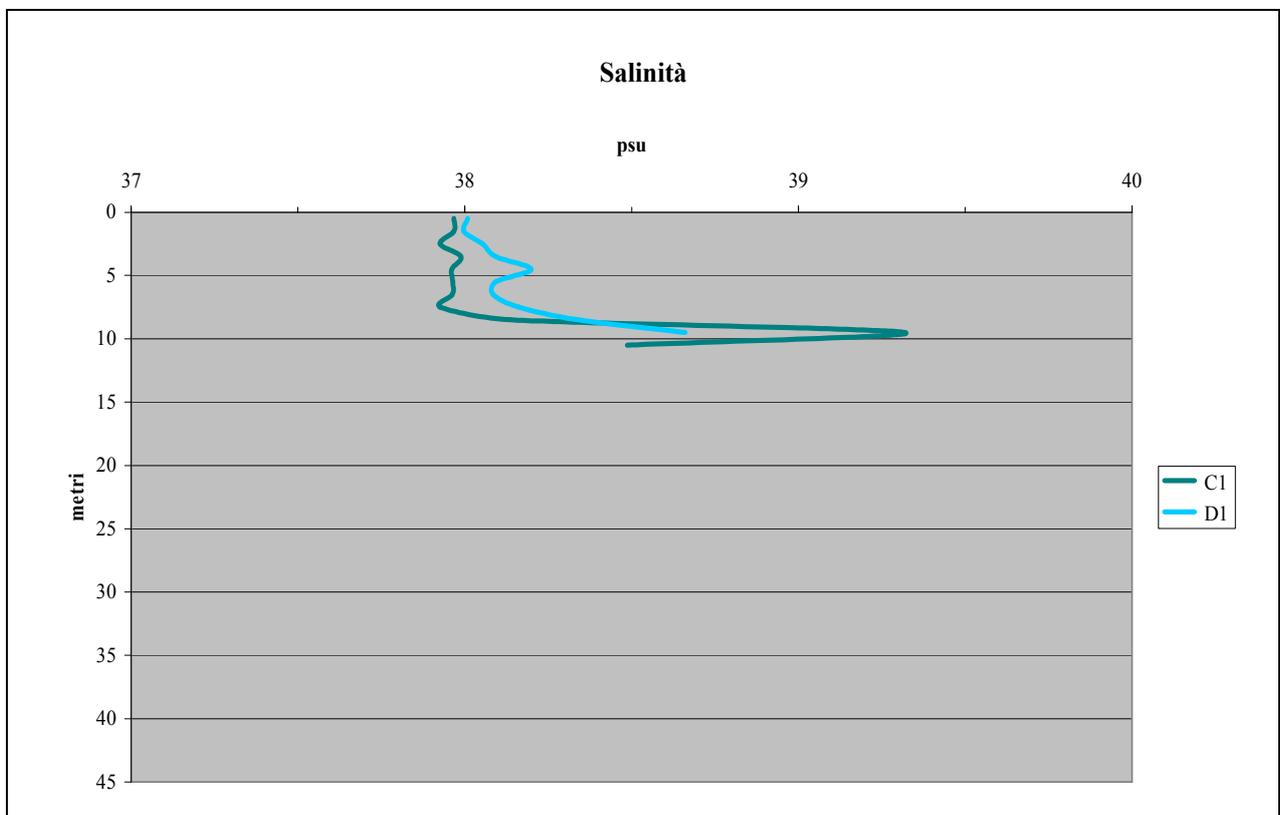


Figura 30. Profili di salinità nelle stazioni C1 e D1.



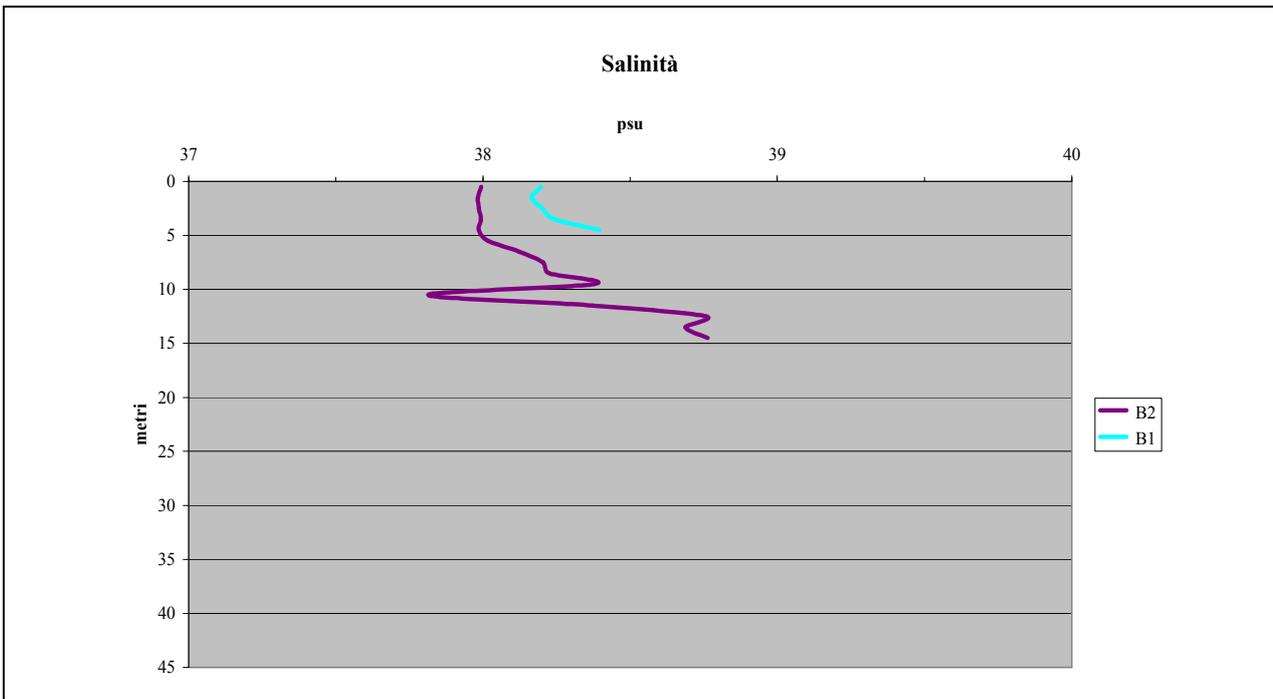


Figura 31. Profili di salinità nelle stazioni B1 e B2.

Come si è manifestato già in altre occasioni e come pure per la temperatura, queste sono le stazioni maggiormente interessate dallo scarico Solvay e quindi è possibile che queste anomalie si possano verificare per apporti di acque a salinità più elevate.

Nel mese di agosto i profili di salinità evidenziano una situazione piuttosto articolata, con stazioni maggiormente influenzate da apporti di sicura origine terrigena dalle altre più distanti non interessate da tali apporti. Nella Figura 32 sono riportati i profili di salinità registrati nel mese di agosto.

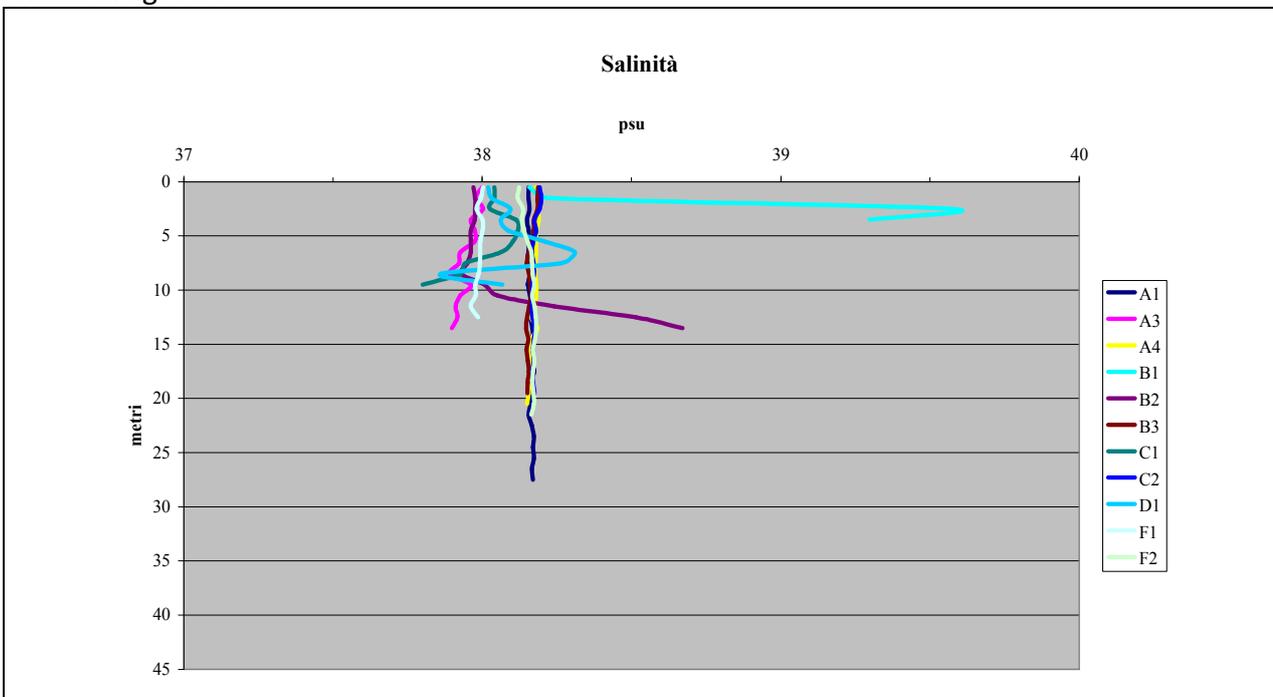


Figura 32. Profili di salinità nel mese di agosto 2007.



In particolare la stazione B1 è quella maggiormente interessata da acque a salinità più alta che ovviamente si stratificano sul fondo per la maggiore densità. La posizione della stazione prossima allo scarico Solvay può giustificare un andamento insolito dei valori di salinità. Nel caso della stazione B2, data l'ubicazione, si potrebbe ipotizzare un'influenza da parte di apporti di acque ad maggiore salinità, come nel caso della stazione B1. Nella figura seguente (Figura 33) sono riportati i profili delle stazioni B1 e B2.

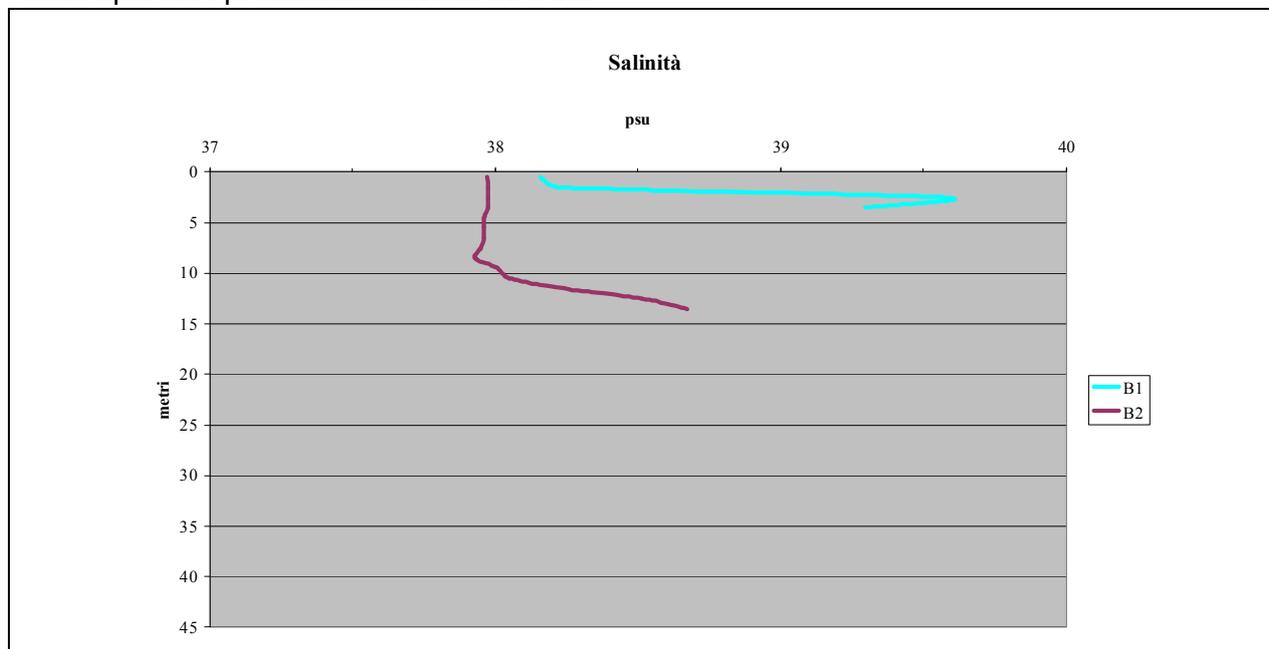


Figura 33. Profilo di salinità nelle stazioni B1 e B2

Nel caso delle stazioni C1 e D1 dove i valori di salinità superficiali sono lievemente più bassi e l'andamento negli strati sottostanti mostrano un trend verso valori più bassi, una possibile motivazione è forse ascrivibile alla vicinanza delle due stazioni alla costa e quindi influenzate da apporti terrigeni. Nella Figura 34 sono riportati i profili delle due stazioni.

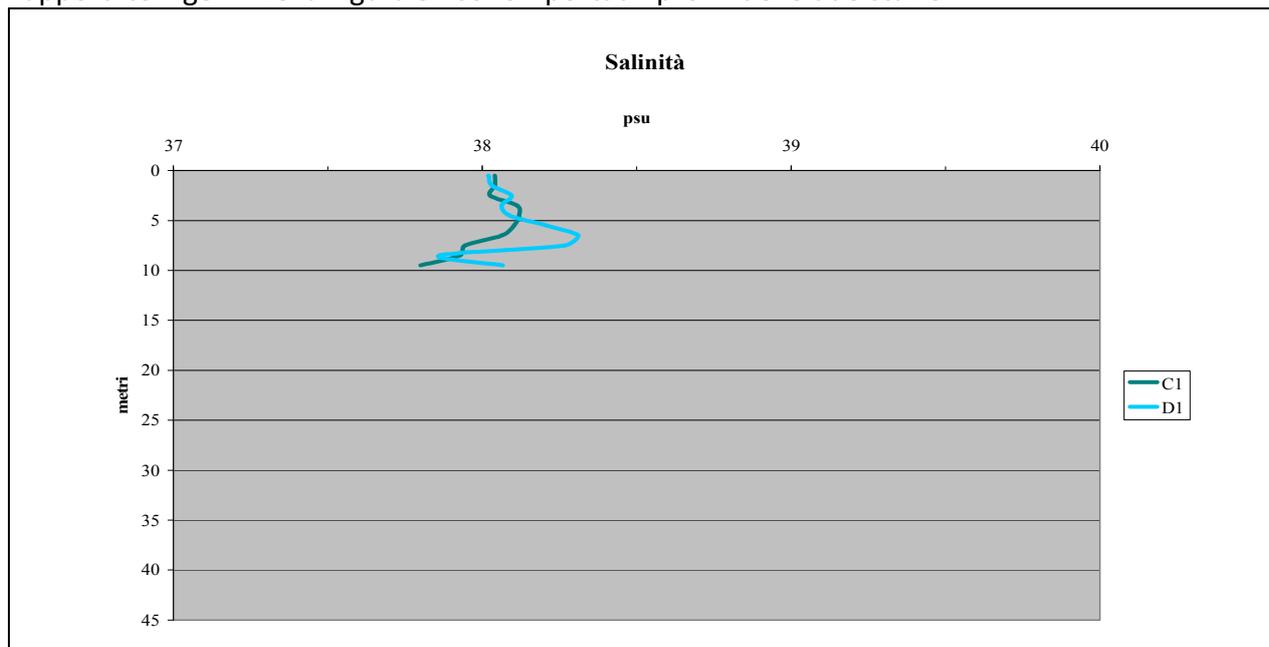


Figura 34. Profili di salinità alle stazioni C1 e D1.



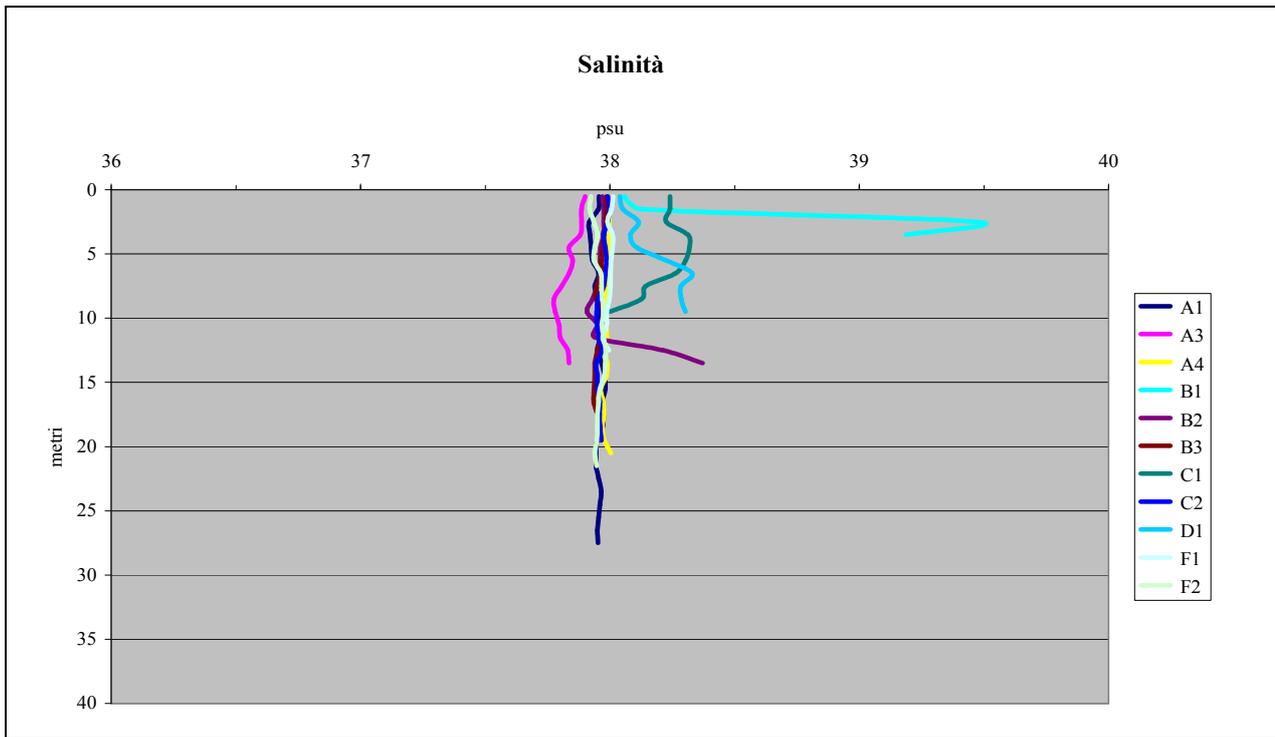


Figura 35. Profili di salinità nel mese di settembre 2007.

Il monitoraggio del mese di settembre ha registrato un quadro generale degli andamenti dei valori di salinità anche questa volta piuttosto articolato. Infatti, sono ben visibili le linee dei valori delle stazioni più distanti dalla costa e più regolari rispetto agli andamenti delle stazioni più costiere e quelle più vicine allo scarico Solvay. La Figura 35 riporta tale quadro.

Anche in questa occasione la stazione B1 è quella che maggiormente manifesta un andamento inusuale con un pronunciato aumento della salinità; così pure per la stazione B2 che risente in misura minore di apporti di acque più salate. La Figura 36 di seguito riporta gli andamenti delle due stazioni.

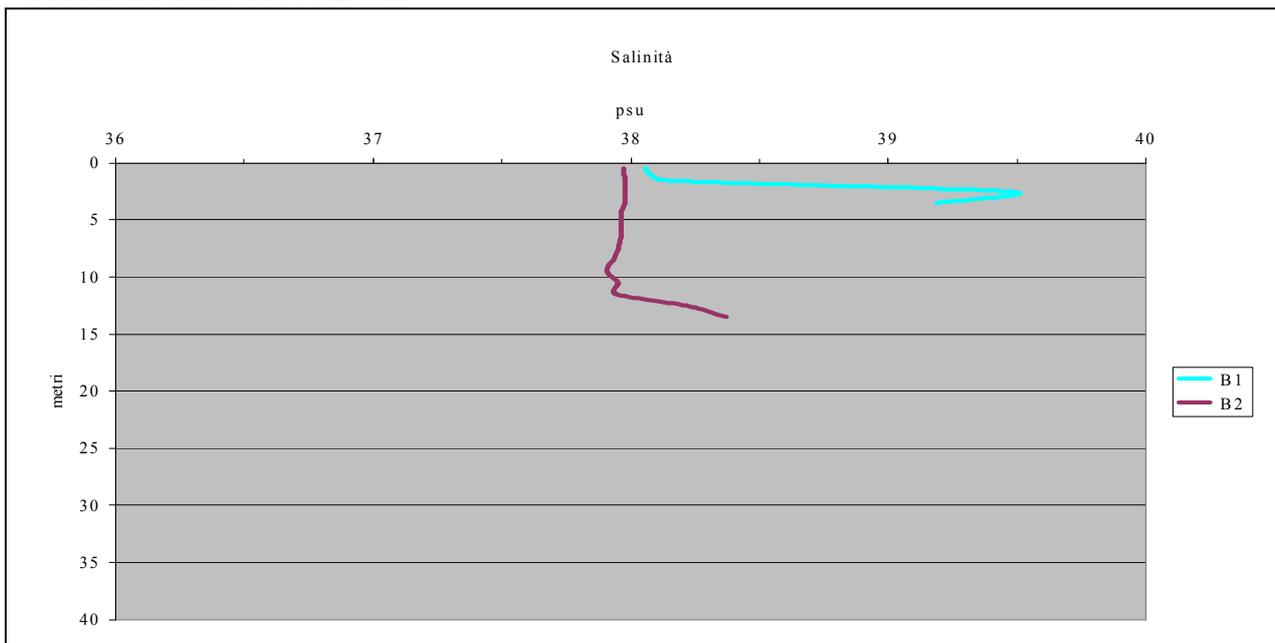


Figura 36. profili di salinità nelle stazioni B1 e B2.



Anche il profilo della stazione D1 presenta delle alterazioni nel suo andamento. Sebbene in misura contenuta ma ciò che si verifica è un graduale aumento della salinità negli strati sottostanti fino a circa 6 – 7 metri per poi mantenersi su valori di salinità di circa 38,300 psu fino al fondo. Nella Figura 37 seguente è riportato il profilo della stazione in esame.

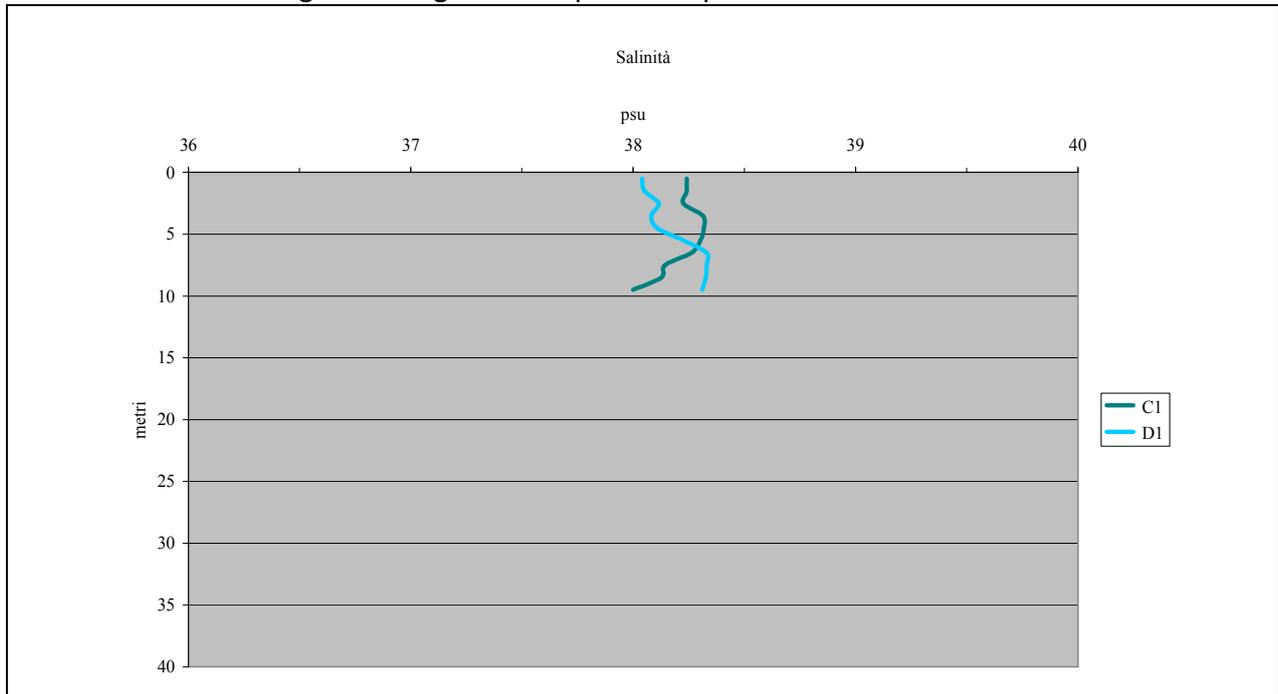


Figura 37. Profilo della salinità nelle stazioni C1 e D1.

Gli andamenti della salinità nelle varie stazioni monitorate nel mese di ottobre non hanno mostrato segnali di interferenze di fattori di origine antropica o terrigena. In Figura 38 sono riportati gli andamenti della salinità del mese di ottobre.

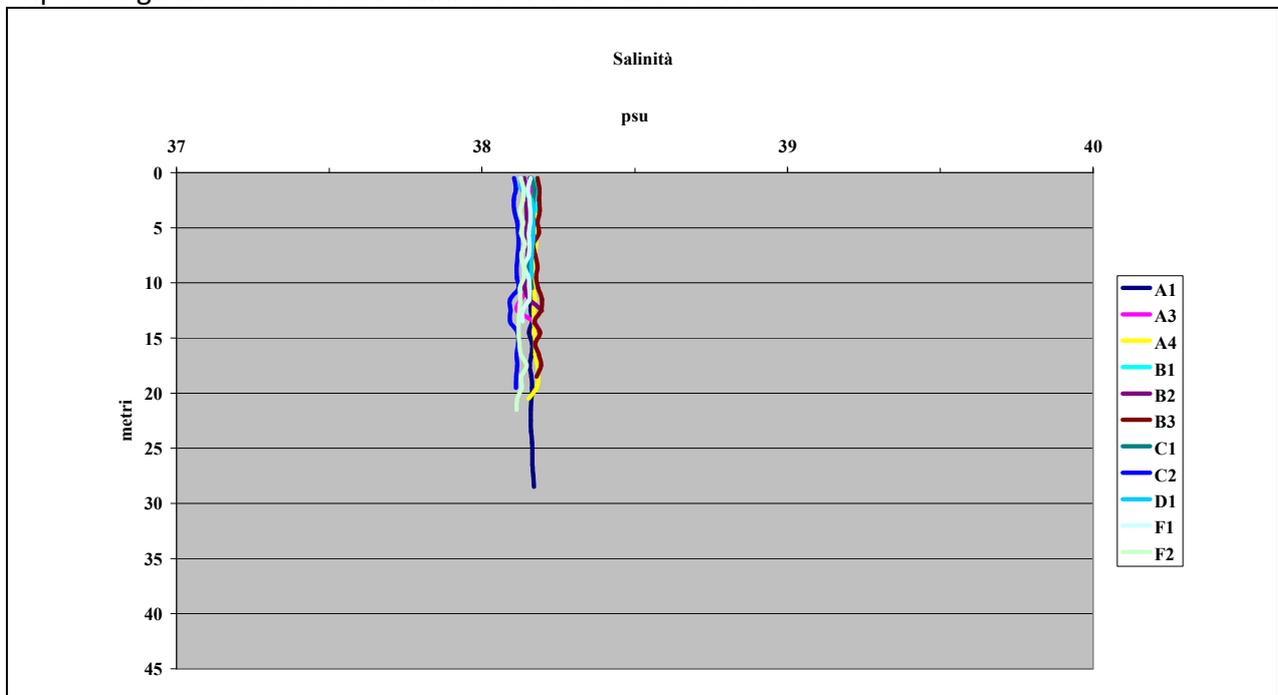


Figura 38. Profili di salinità nel mese di ottobre 2007.



Anche per il mese di novembre i profili di salinità presentano un andamento molto regolare con valori distribuiti intorno a 38.500 psu. In Figura 39 sono riportati i profili di salinità delle stazioni monitorate.

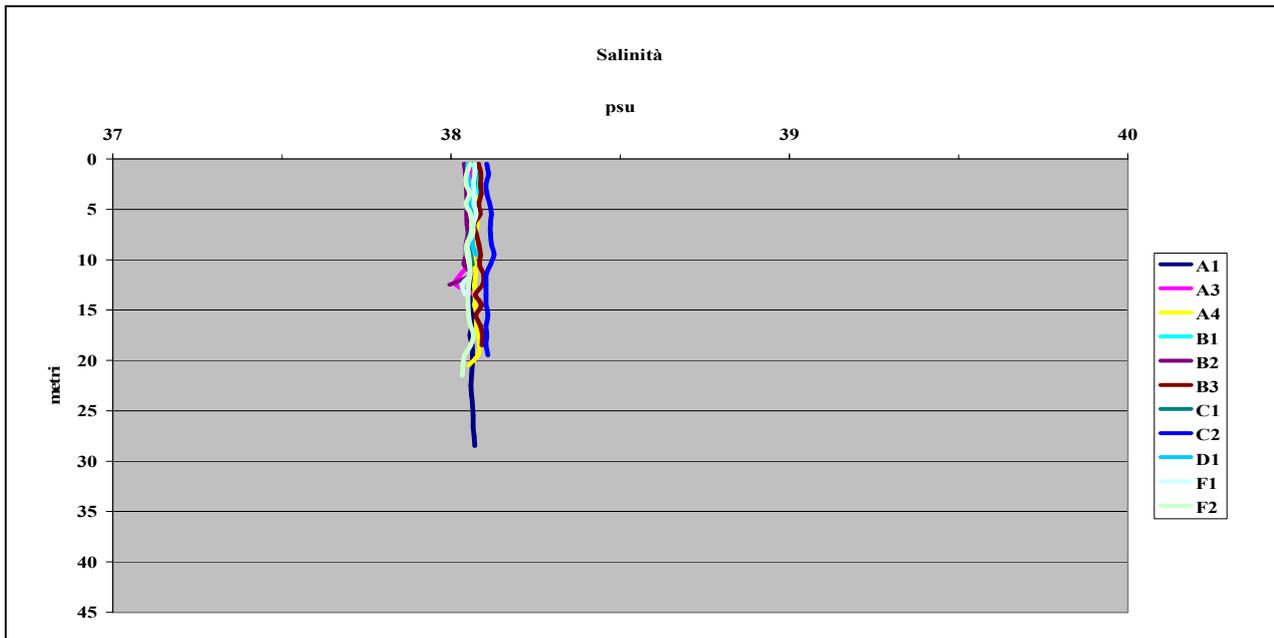


Figura 39. Profili di salinità nel mese di novembre 2007

Stesse considerazioni si possono fare per gli andamenti della salinità registrati nel mese di dicembre dove i valori nelle varie stazioni di monitoraggio sono molto simili anche lungo tutta la colonna d'acqua. Nella Figura 40 sono riportati i profili delle stazioni monitorate nel mese di dicembre.

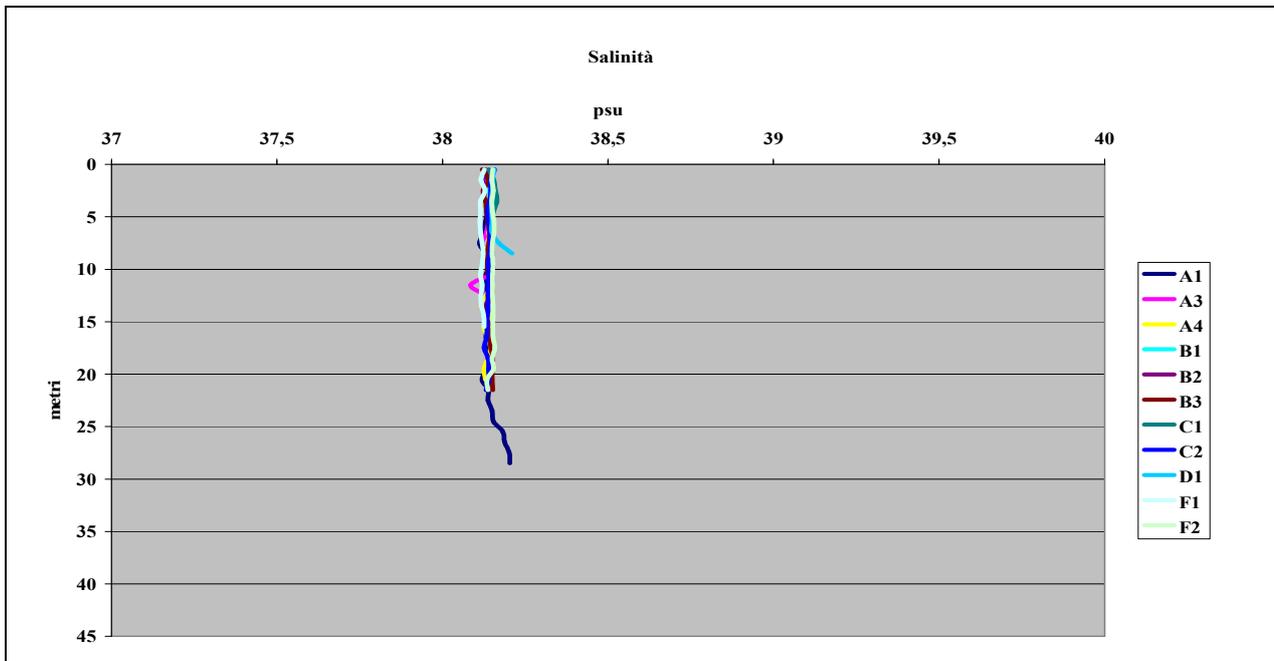


Figura 40. Profili di salinità nel mese di dicembre 2007.



Con il monitoraggio proseguito nell'anno 2008 si è ripreso il monitoraggio con cadenza stagionale e nella prima campagna invernale i profili di salinità hanno mostrato andamenti rispondenti alla stagione che prevede una colonna d'acqua ben stratificata. Nella Figura 41 sono riportati i profili di salinità registrati nelle varie stazioni oggetto del monitoraggio.

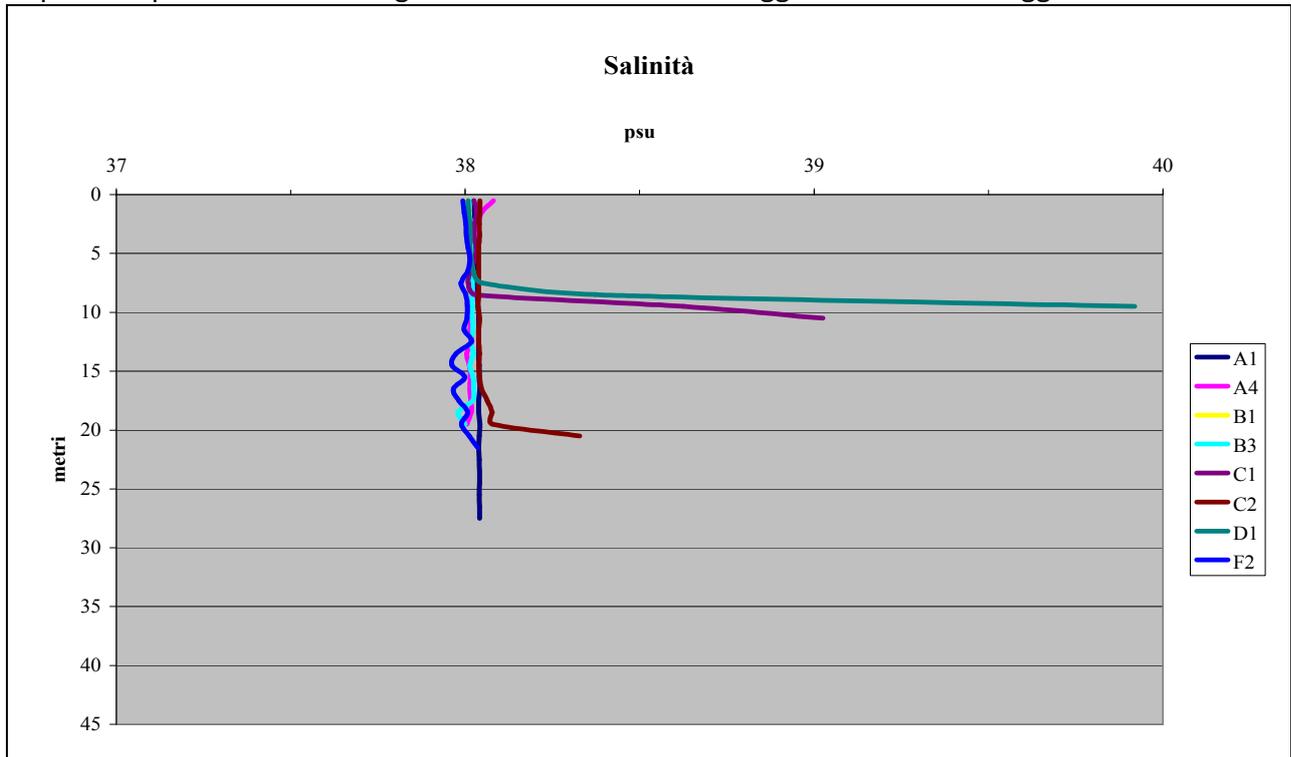


Figura 41. Profili di salinità durante la campagna invernale 2008.

Dal grafico riportato in Figura 42 si evidenziano gli andamenti delle stazioni C1 e D1 che come in altri momenti hanno mostrato un andamento di valori anomalo con un evidente aumento in prossimità del fondo.

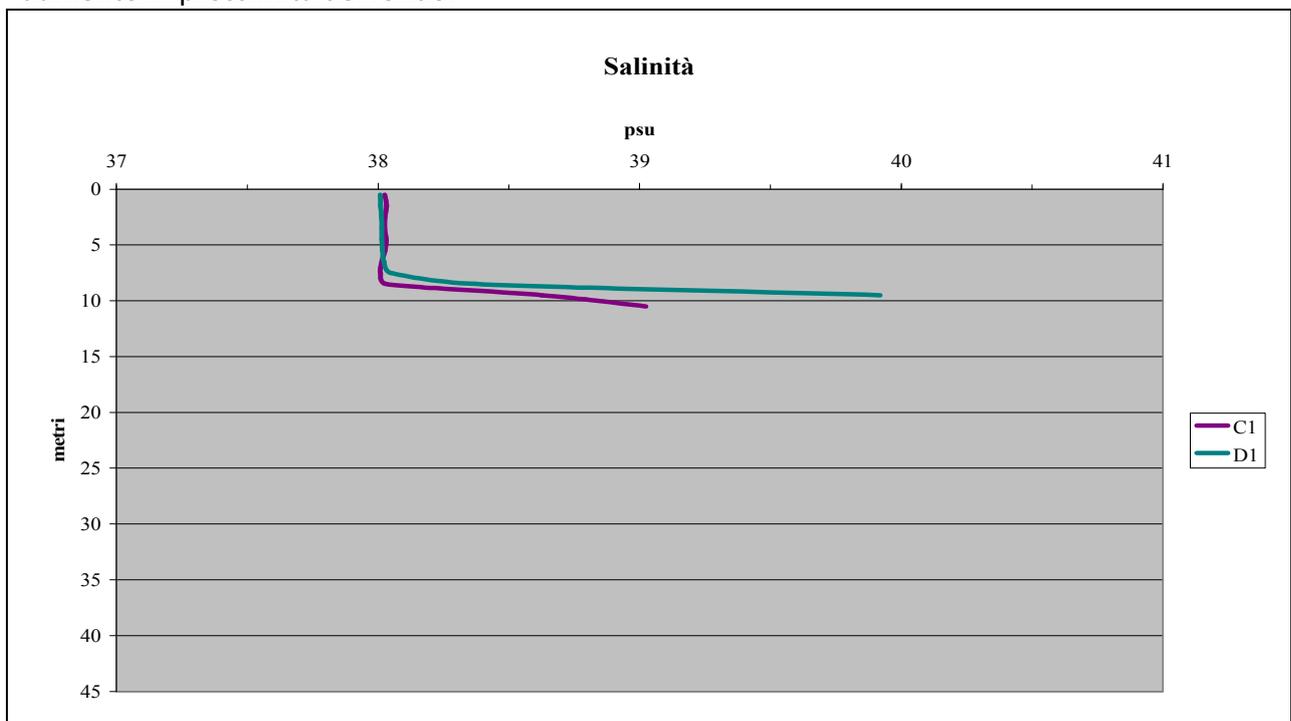


Figura 42. Profili di salinità nelle stazioni C1 e D1.

Sebbene in misura ridotta anche nella stazione C2 si riscontra un andamento inusuale in prossimità del fondo (Figura 43).

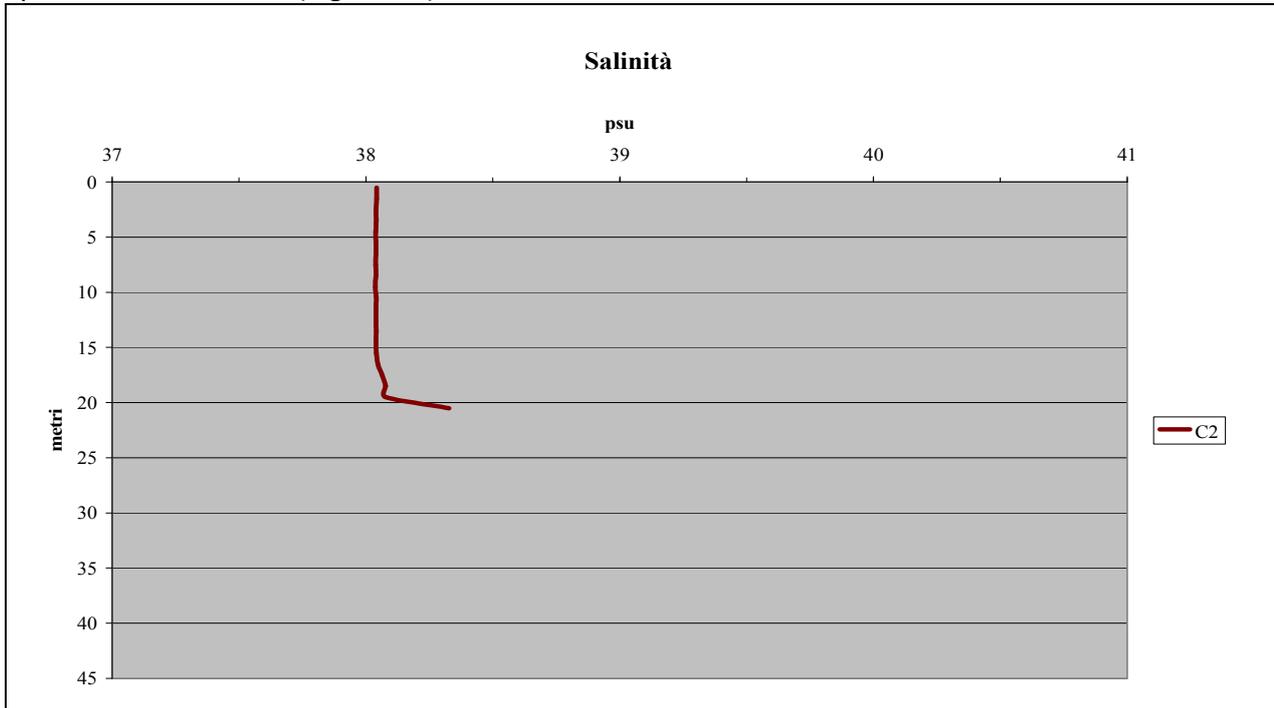


Figura 43. Profilo di salinità alla stazione C2.

Durante la campagna primaverile i profili di salinità hanno un andamento ben delineato che si allineano in buona misura ai valori tipici del Mar Mediterraneo. Si notano, come ben si conosce, anomalie negli andamenti di alcune stazioni, ed in particolare la stazione C1 e B3. Nella Figura 44 sono riportati i profili di salinità della campagna primaverile.



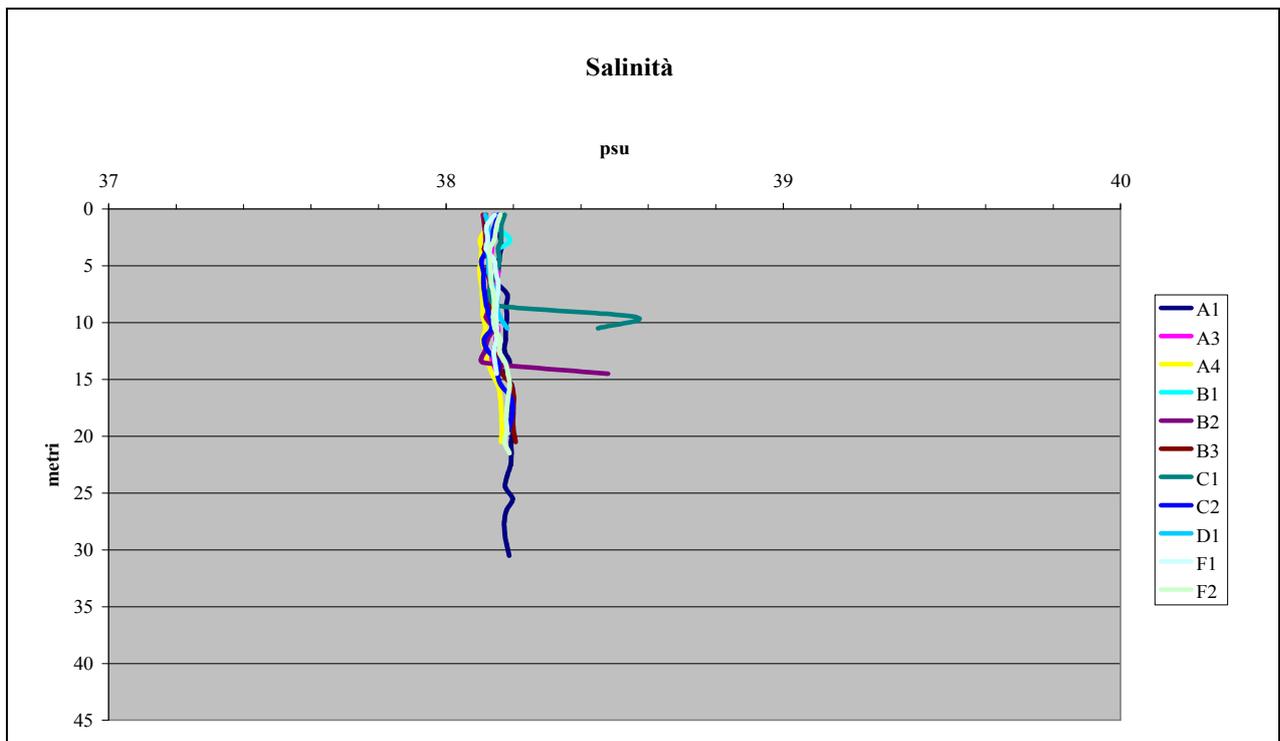


Figura 44. Profili di salinità durante la campagna primaverile 2008.

Si evidenziano, come già avvenuto in molte altre campagne, un aumento di salinità in corrispondenza del fondo sia nella stazione C1 che nella stazione B2, segno evidente di apporti di acque a salinità maggiore che probabilmente si distribuiscono, in relazione ai regimi delle correnti costiere, interessando le differenti aree antistanti la scarico Solvay (Figura 45).

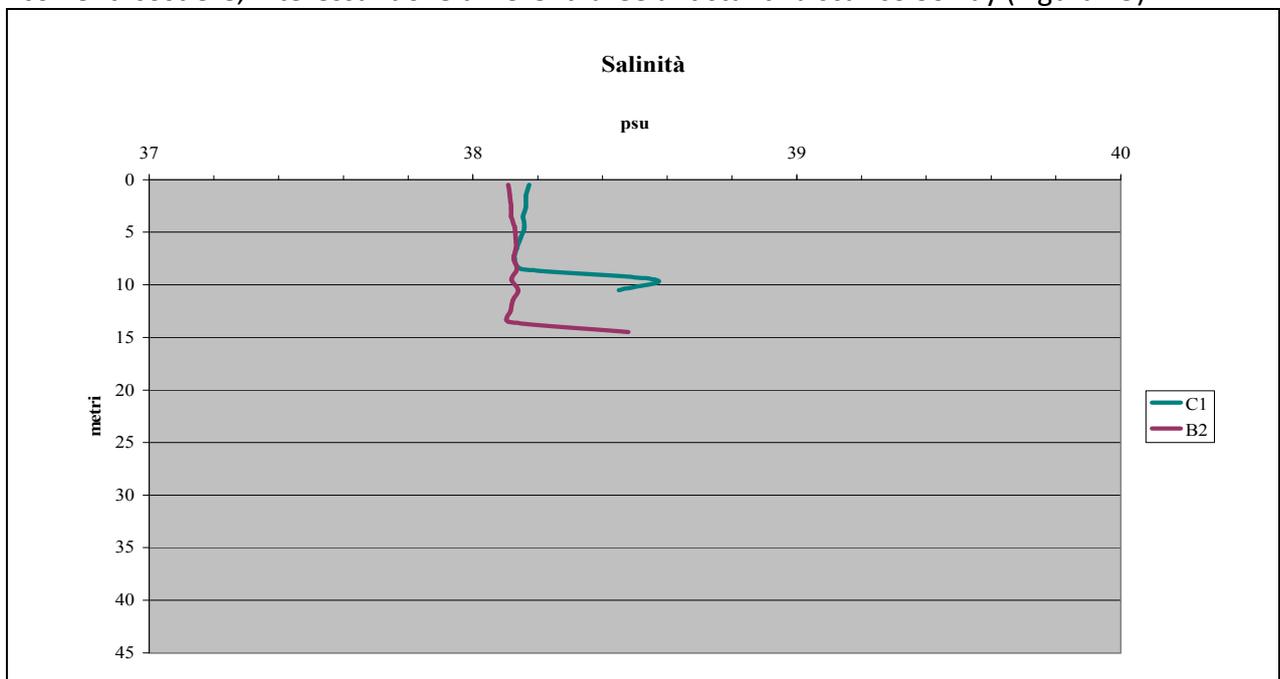


Figura 45. Profili di salinità nelle stazioni C1 e B2



Conclusioni

Durante l'intero periodo del monitoraggio Solvay (2004 – 2008) i principali parametri descrittivi della colonna d'acqua hanno mostrato valori che rientrano nei range tipici delle acque marine del Tirreno settentrionale o del Mar Ligure. Trattandosi di un monitoraggio con precisi connotati costieri i parametri chimico-fisici hanno chiaramente manifestato le dirette influenze di origine terrestre ed antropica. Così pure i caratteri idrodinamici molto più accentuati rispetto alle acque del largo hanno ampiamente manifestato la loro influenza sui profili delle varie grandezze monitorate.

Dei vari parametri che sono stati registrati la temperatura e la salinità sono quelli che maggiormente hanno descritto meglio lo sviluppo e le mutazioni dei profili stagionali delle stazioni monitorate. Mediamente questi due parametri per la maggior parte delle diverse stazioni monitorate, più distanti dalla costa, hanno fatto registrare valori tipici delle acque marine del largo, dove gli effetti di fattori perturbanti sono meno avvertibili. Le stazioni ravvicinate alla costa ed in particolare quelle prospicienti allo scarico Solvay, come la stazione B1 che dalla figura 6 si può facilmente individuare, sono quelle che maggiormente hanno manifestato l'influenza di apporti di acque a temperature e/o salinità differenti da quelle delle acque marine. Oltre alla stazione B1 spesso anche i profili di altre stazioni molto vicino alla costa, come ad esempio A3, B2, C1 e D1, hanno manifestato delle interferenze nell'andamento dei profili di temperatura e salinità. Queste interferenze si sono manifestate con una frequenza sporadica, senza una marcata azione persistente sia spaziale che, come detto, temporale.

4.1.3 Solidi sospesi

Da una prima osservazione dei dati di solidi sospesi (Figura 46) a partire dall'inverno 2005 (durante il 2004 non sono stati analizzati) si può notare come le variazioni siano tutte di piccola entità (comprese tra 0,5 e 5 mg/l) ed in linea con quanto già emerso. Infatti, in un progetto sperimentale di "Monitoraggio della superficie del mare tramite serie spaziali di dati rilevati in continuo" che ARPAT ha svolto, per conto della Regione Toscana, in collaborazione con LaMMA-IBIMET ed il Dipartimento di Biologia vegetale dell'Università di Firenze, durante gli anni 2003-04 sono state osservate nelle zone vicine alla costa concentrazioni di solidi sospesi comprese tra 4 e 41 mg/l (massimo rilevato alla foce dell'Arno) ed in quelle al largo (3.000m) comprese fra 4 e 15 mg/l.

Questa relativa scarsità di particellato rende difficile qualsiasi valutazione su eventuali andamenti o tendenze, tanto che non sembra esserci un carattere stagionale, con valori che si distribuiscono in modo apparentemente casuale.

Dal punto di vista spaziale, però, sembra che i valori più elevati tendano a raggrupparsi nella zona più prossima allo scarico (Figura 46): la stazione B1 è quella in corrispondenza dell'inizio della condotta sottomarina, che termina nella zona compresa tra B2 e C2.

Naturalmente, i fattori meteorologici (onde, correnti, venti), non necessariamente stagionali, influenzano fortemente la diffusione del materiale in sospensione, ma è plausibile che, ad una certa distanza dal punto di immissione a mare (fine condotta), non si noti più alcun effetto, come accade per le stazioni posizionate più al largo, siano esse a Nord (A1, A2, B4, B5) od a Sud (C3, C4, D3, D4, E1) della condotta.



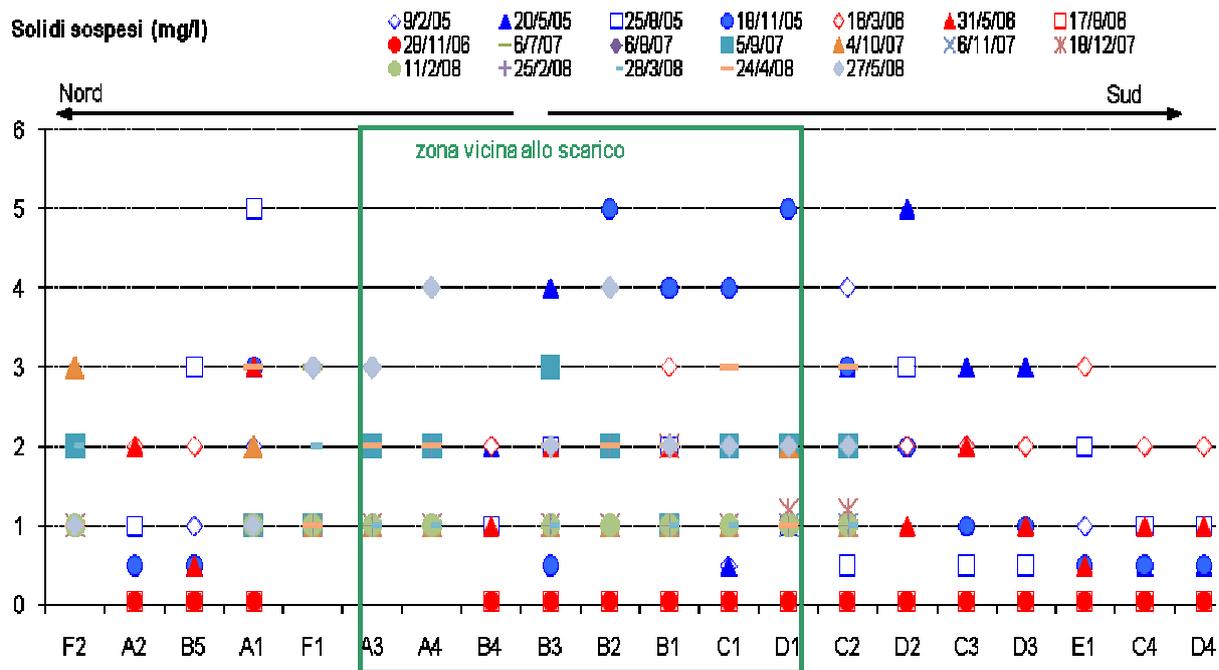


Figura 46 - concentrazioni di solidi sospesi (mg/l) nelle diverse stazioni di monitoraggio durante le campagne 2005-08

Anche analizzando le stime della torbidità superficiale, disponibili anche per il 2004, non si evidenzia alcuna tendenza apparente (Figura 47), con un range di variazione abbastanza ristretto, tranne qualche dato di particolare rilievo, soprattutto nel periodo estivo (D1 il 17/8/06

e A1 il 25/08/05), a cui non corrispondono altrettanti aumenti nei solidi sospesi.

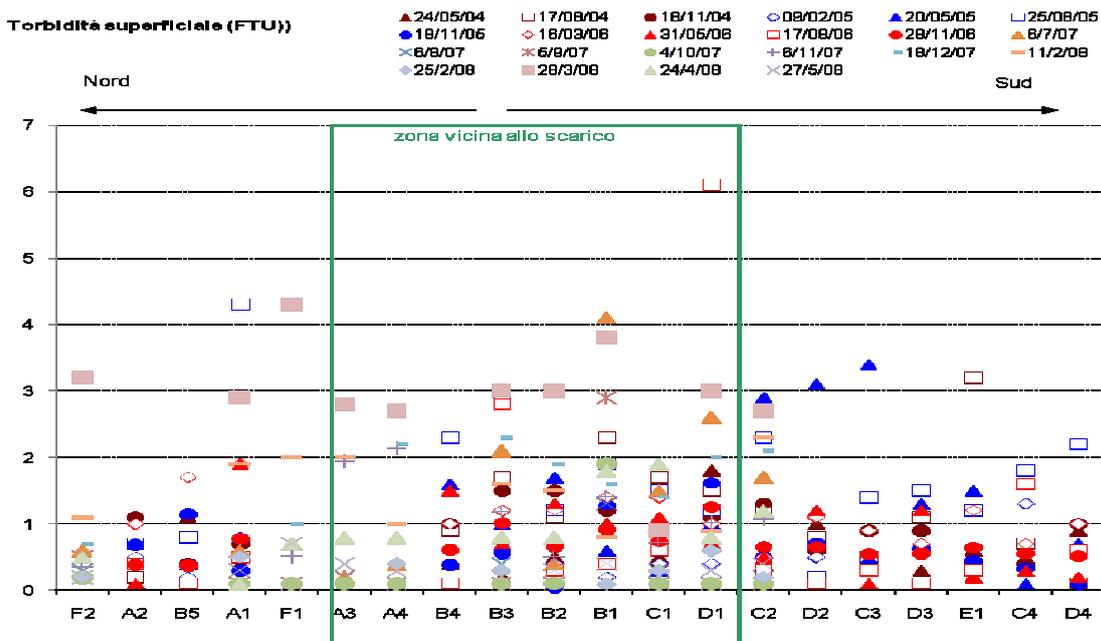


Figura 47 - stima della torbidità superficiale (FTU) nelle diverse stazioni di monitoraggio durante le campagne 2004-08

Confrontando, poi, i dati rilevati nelle acque marine con quelli del contenuto in solidi sospesi totali all'interno dello scarico Solvay (dati rilevati a frequenza quasi settimanale dal Dipartimento di Livorno) non si evidenziano analogie. Infatti, mentre questi ultimi denotano un andamento quasi regolare con un progressivo aumento nel periodo autunno-inverno di ogni anno, in mare non si osserva alcuna stagionalità ed alcuni dei valori più elevati si sono ritrovati in primavera ed in estate (Figura 48). Come detto (vedi par. 2.1), aumentando le frequenze di controllo anche nelle acque marine e meglio orientando la rete di monitoraggio si può tentare, nel prossimo anno, di migliorare l'analisi di questi impatti.

Controllo scarico Solvay

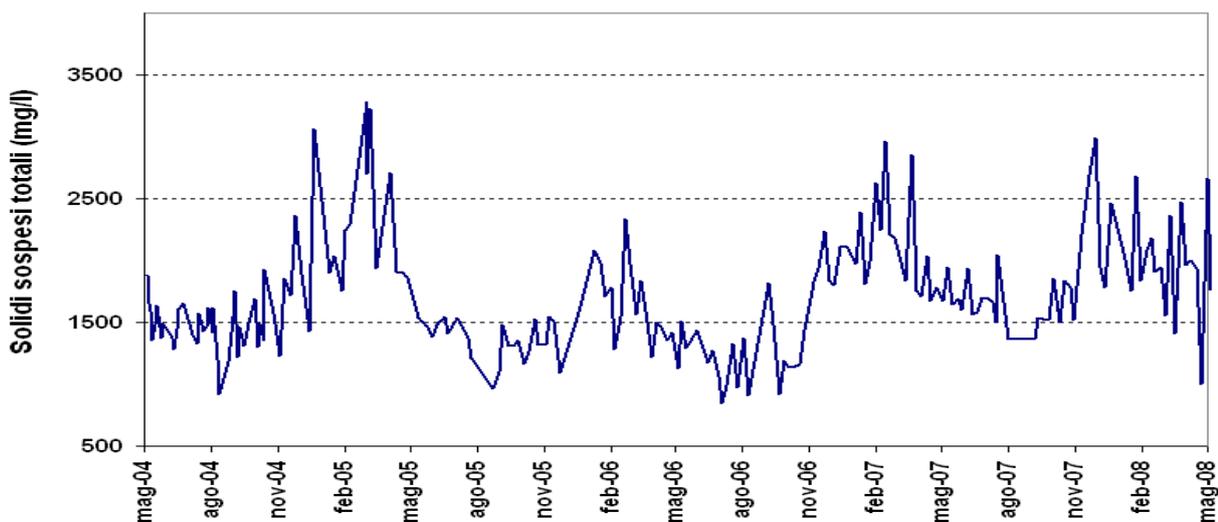


Figura 48 - andamento temporale da maggio 2004 a marzo 2007 del contenuto in solidi sospesi totali (mg/l) dello scarico Solvay



4.2 I SALI INORGANICI

In data 22.04.08 è stato osservato un picco nei nutrienti, dal 27 aprile 2006, oltre due terzi dei liquami ricevuti dall'impianto di depurazione di Rosignano Solvay, dopo aver subito il processo di depurazione biologica presso l'impianto stesso, vengono convogliati ad un impianto di post-trattamento denominato Aretusa, per essere poi avviati al riutilizzo a fini industriali da parte della Solvay.

Prima di tale data, tali reflui depurati venivano scaricati nel Fosso Nuovo con carattere di continuità; dopo tale data, lo scarico viene effettuato occasionalmente, quando l'impianto Aretusa non è in grado di ricevere le acque del depuratore, a causa di guasti accidentali o di attuazione di procedure di manutenzione.

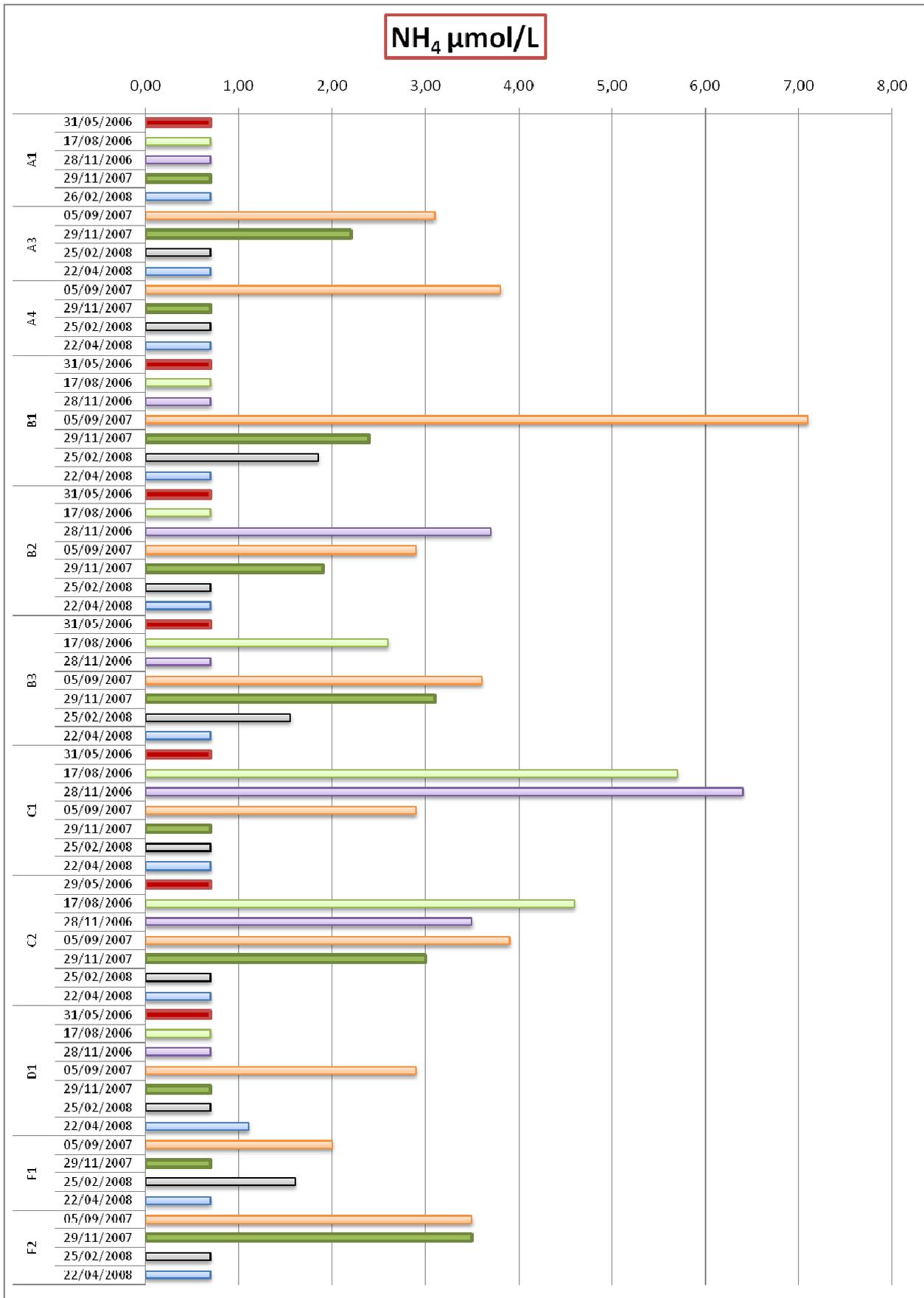
Per avere un'idea dell'impatto esercitato da tale scarico, si può fare riferimento al dato di carico medio ricevuto dal depuratore nel periodo gennaio – agosto 2008, che ammonta a circa 33.000 abitanti equivalenti, secondo quanto dichiarato dal Gestore del Servizio Idrico Integrato.

La restante quota di liquami in ingresso al depuratore viene scaricata in mare tramite condotta sottomarina, dopo aver subito un trattamento primario.

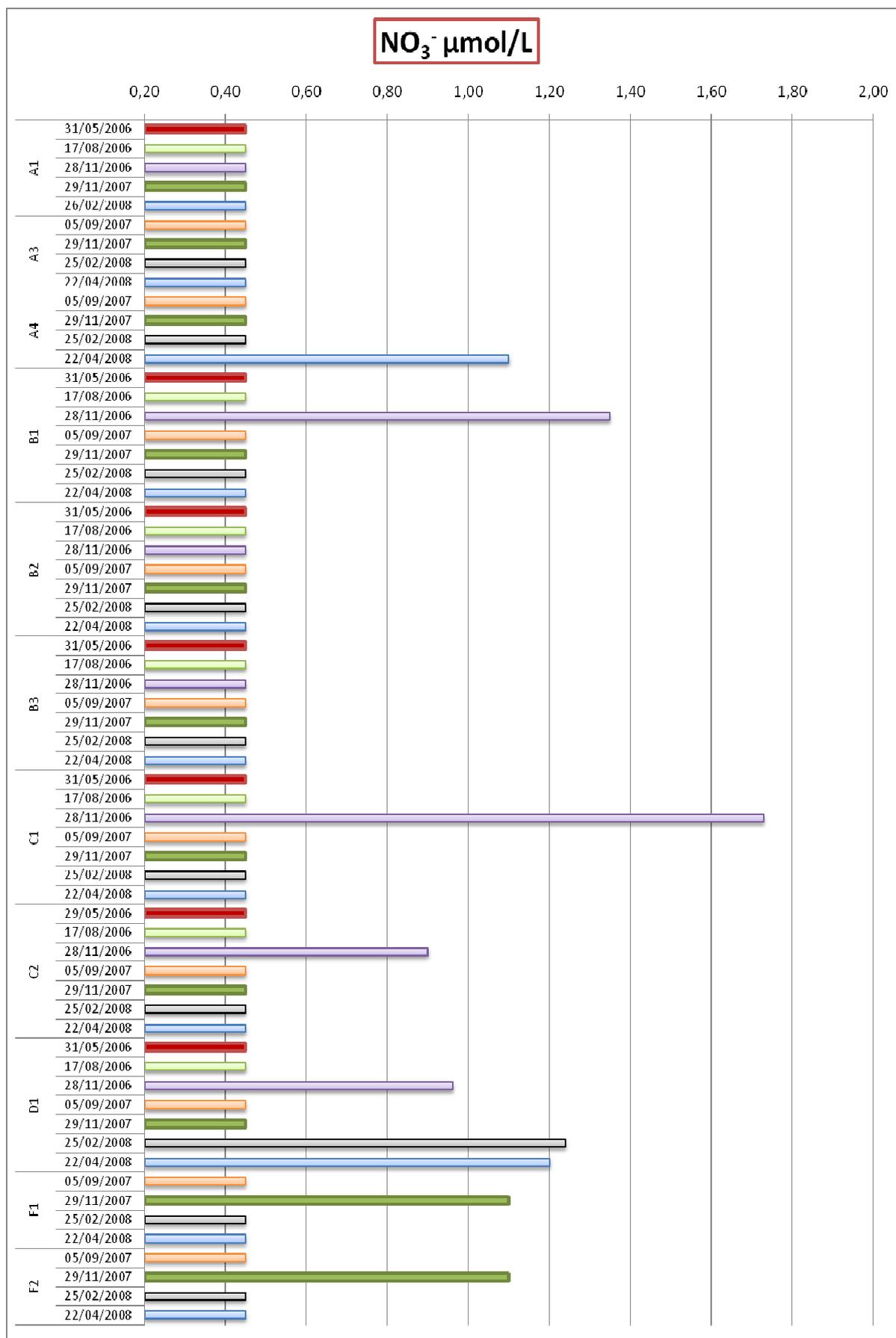
Dai dati che il Gestore invia regolarmente ad Arpat, risulta che nei giorni 17, 18 e 21 aprile è stato riattivato lo scarico dei reflui depurati nel Fosso Nuovo, i primi due giorni in occasione di una fermata dell'impianto Aretusa, ed il terzo giorno in occasione di precipitazioni atmosferiche.



Azoto ammoniacale



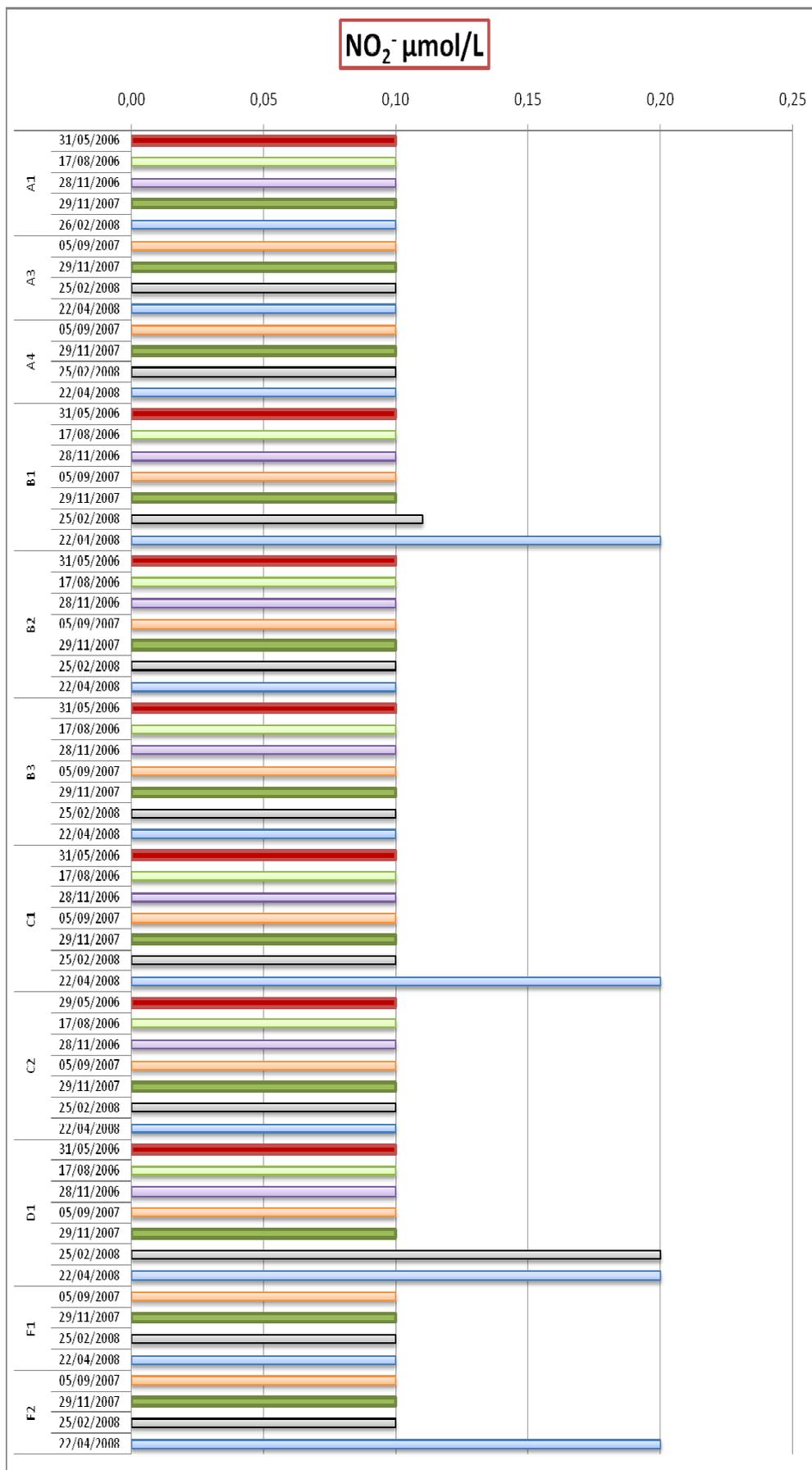
Azoto nitrico



Azoto nitroso

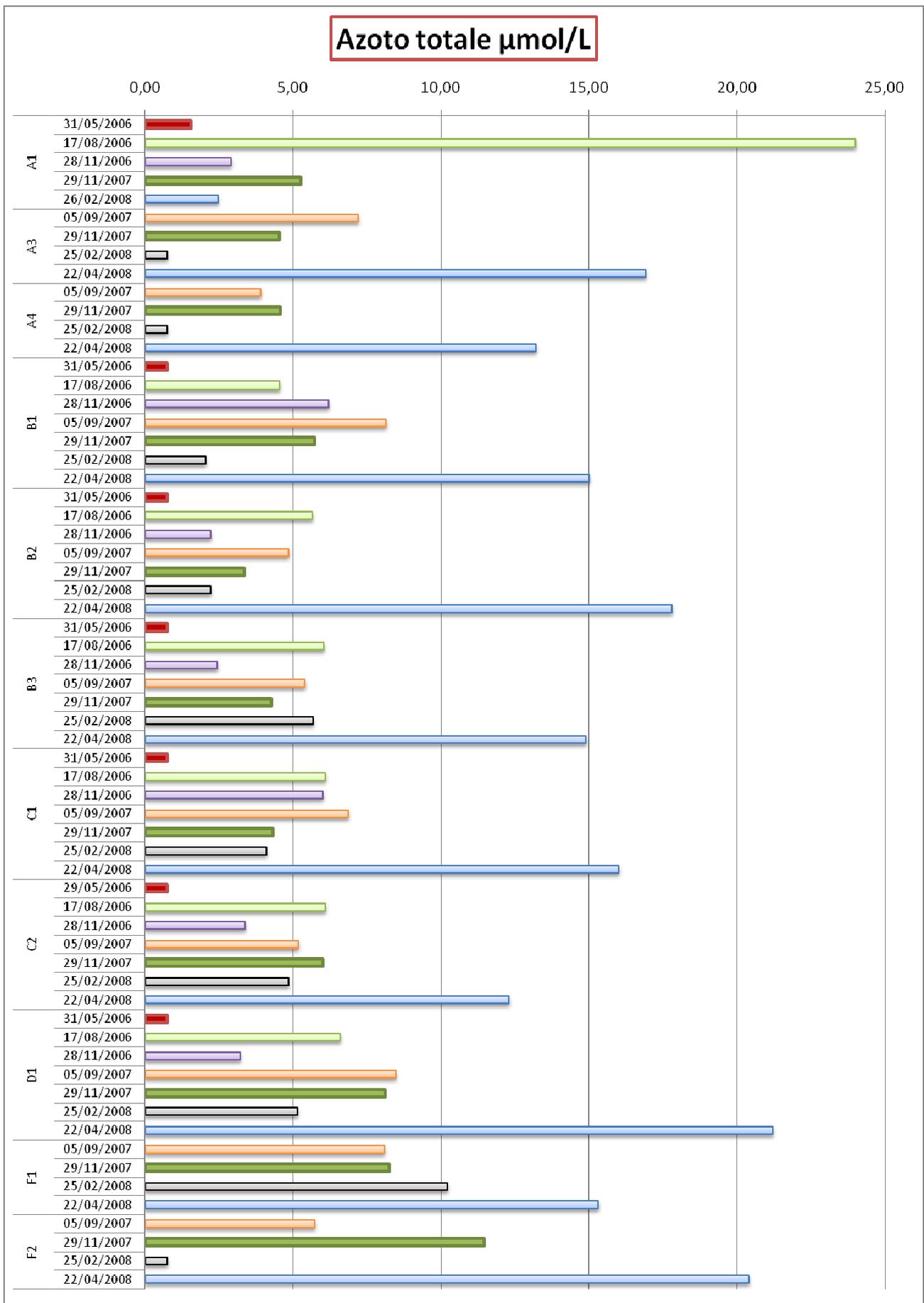


4 Il monitoraggio dell'acqua



Azoto totale

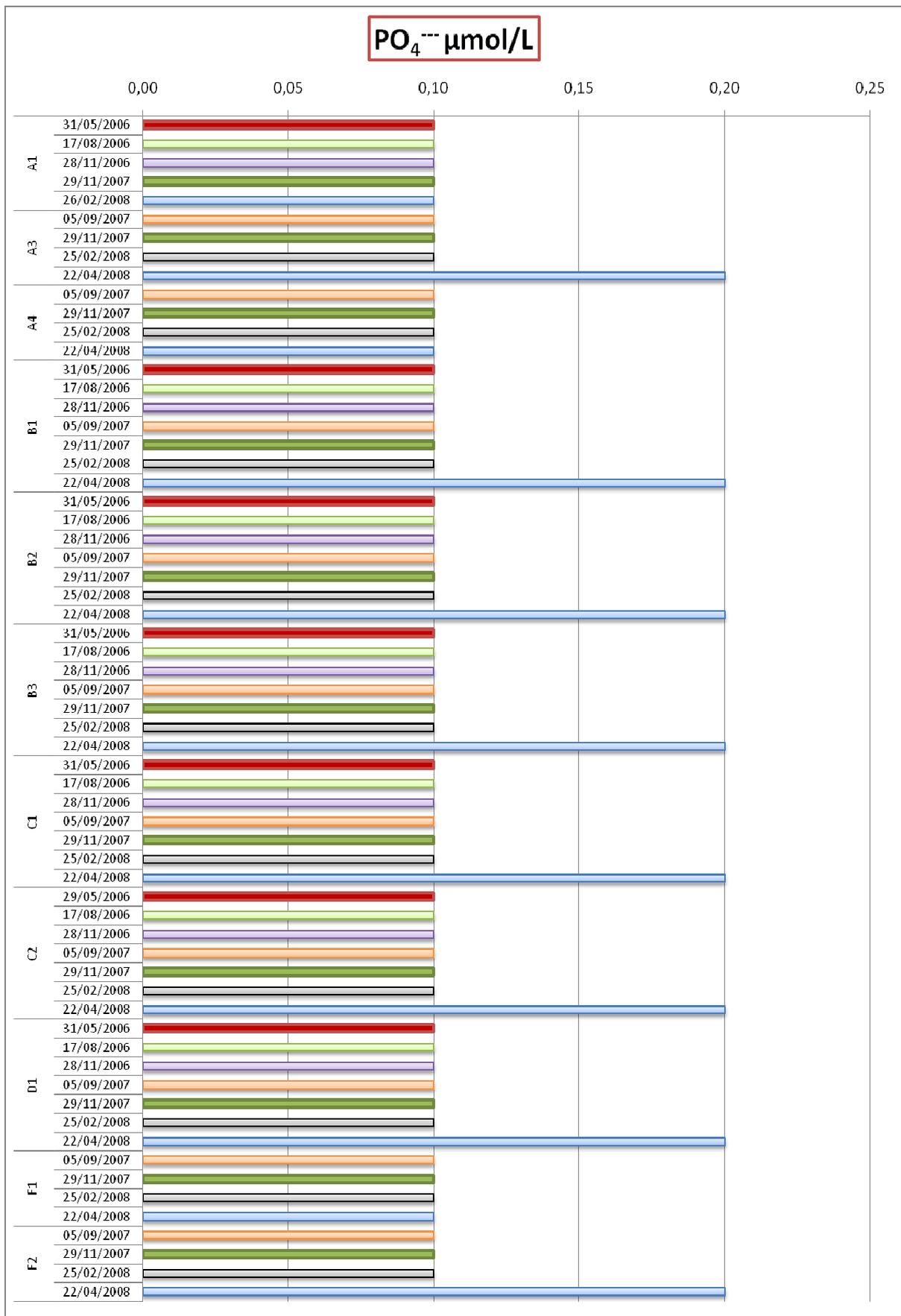




Ortofosfati

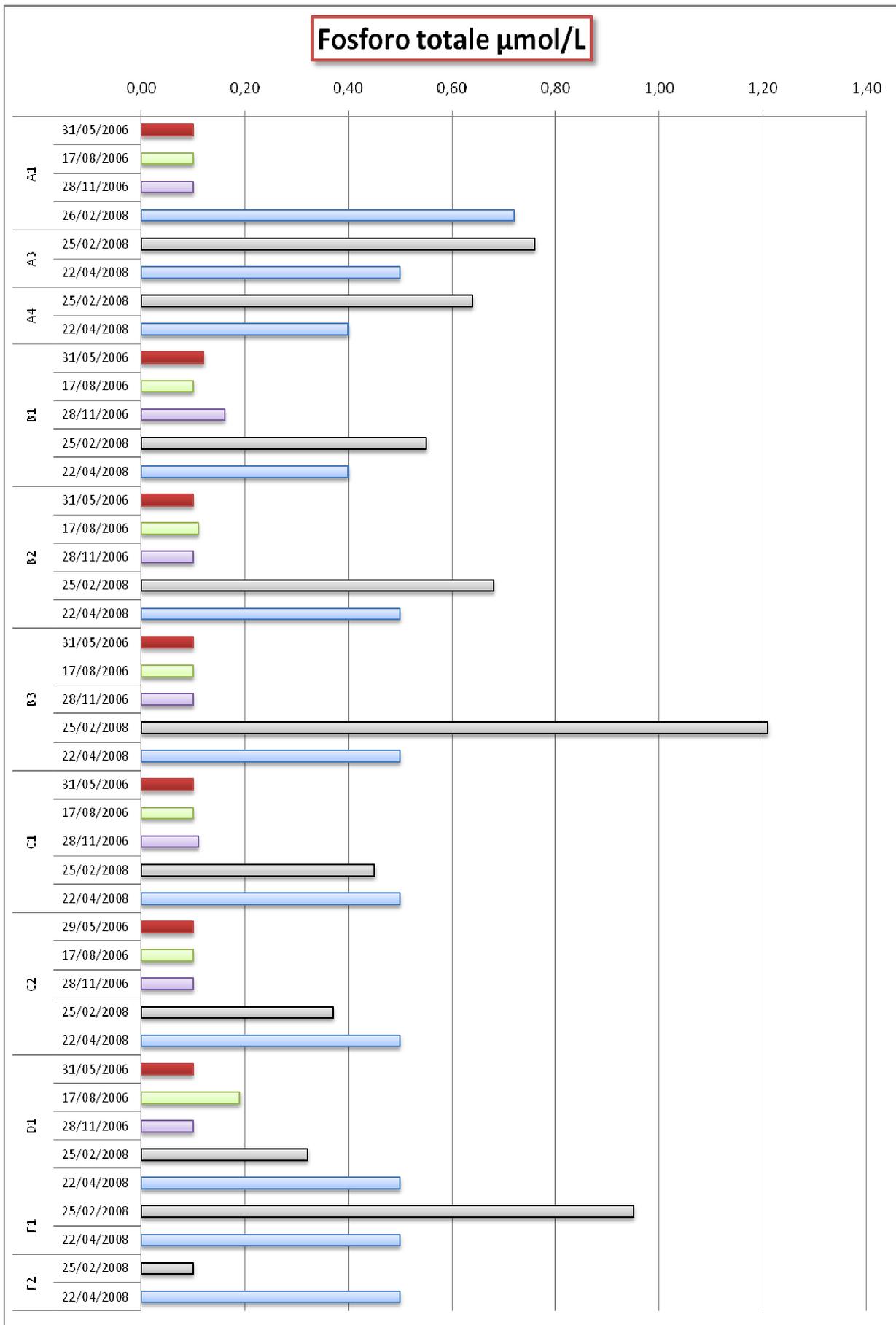


4 Il monitoraggio dell'acqua



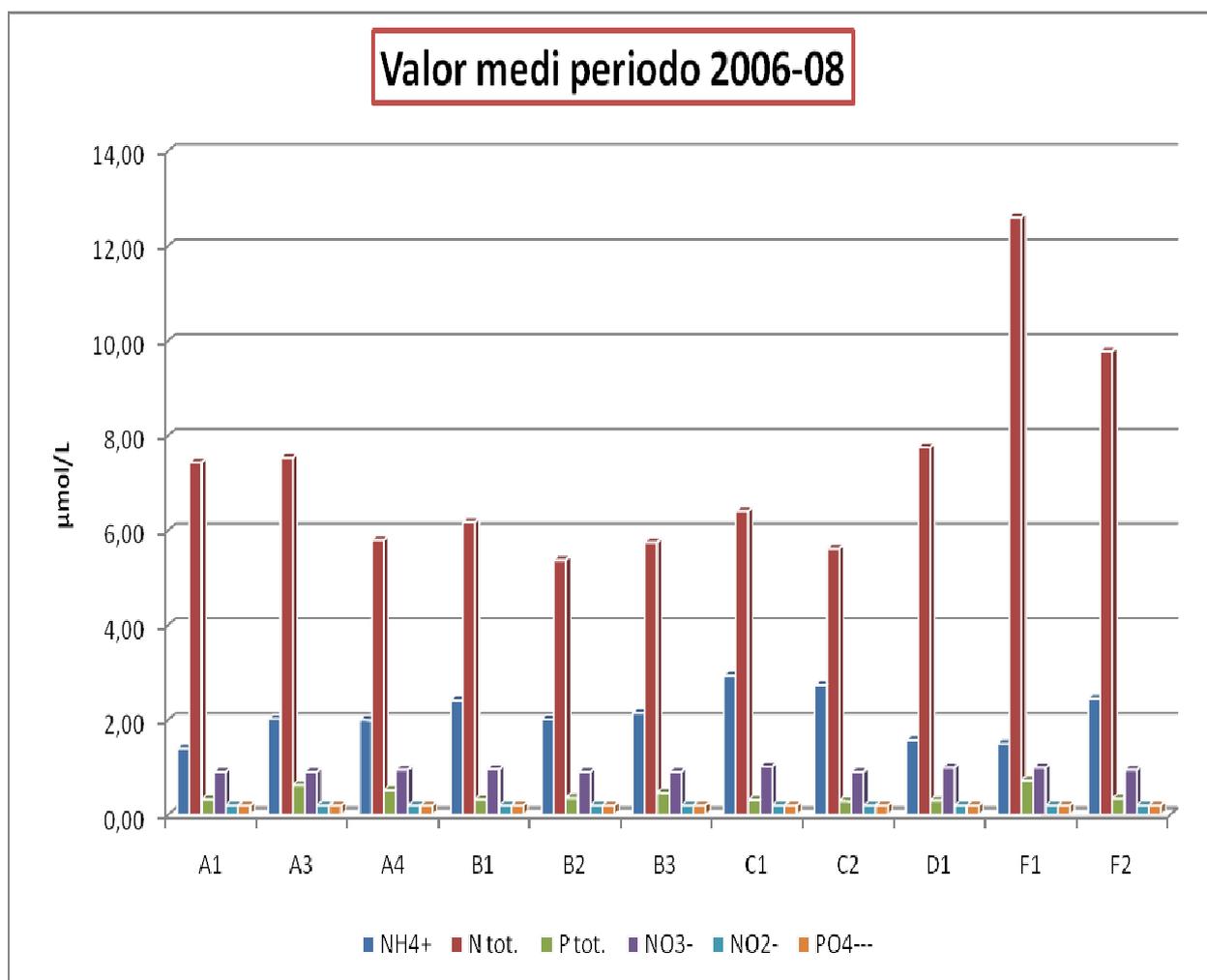
Fosforo totale





Valori medi dei sali inorganici nel periodo 2006-08





Come si può evincere dai grafici sopra riportati, che riguardano il periodo 2006-08, la quasi totalità dei valori di *azoto nitrico* e *nitroso* e di *ortofosfati* si pongono al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento: alcuni valori più alti non sono comunque significativi e rientrano ampiamente nei valori previsti dal D.Lgs. 152/99.

Per quanto riguarda l' NH_4^+ si riscontrano valori più elevati nelle campagne di settembre 2007 ed agosto 2006 nei punti più vicini allo scarico (B1, B2, C1), non superando mai comunque le 8 $\mu\text{mol/L}$.

L'*Azoto totale*, oltre ad uno strano picco nella campagna di agosto 2006 nel punto A1 e valori più alti per tutte le stazioni nella campagna di aprile 2008 (come peraltro il Fosforo totale), presenta un andamento costante in tutti i punti con valori intorno alle 5 $\mu\text{mol/L}$.

Il *Fosforo totale* presenta la maggior parte dei valori al di sotto dei limiti di rilevabilità; valori più elevati, ma comunque accettabili, si sono riscontrati nelle campagne di Febbraio 2008 ed Aprile 2008.

Durante questo periodo di monitoraggio (maggio 2006 - aprile 2008), i dati confermano che siamo in presenza di nutrienti solubili e totali rappresentativi di una situazione oligotrofica, con molti valori prossimi a quelli rilevati nelle stazioni a terra dei transetti a minor carico trofico della costa toscana a sud di Livorno quali Antignano e Marina di Castagneto e poco al di sopra di quelli osservabili nella stazione di riferimento Elba nord a terra.

Le concentrazioni medie del periodo sono risultate in linea con quelle del periodo precedente e in particolare: 0,20 e 0,94 $\mu\text{mol/l}$ rispettivamente per azoto nitroso e nitrico, 2,11

$\mu\text{mol/l}$ per l'azoto ammoniacale, $7,29 \mu\text{mol/l}$ per azoto totale, $0,20 \mu\text{mol/l}$ per ortofosfato, $0,42 \mu\text{mol/l}$ per il fosforo totale.

I parametri più rappresentativi sono risultati, l'azoto ammoniacale, l'azoto totale ed il fosforo totale, visto che i rimanenti sono praticamente sovrapponibili ai limiti strumentali.

In riferimento alla presenza dello scarico e alla presunta immissione di azoto ammoniacale a mare, le uniche stazioni che potrebbero essere maggiormente influenzate sono B1, B2 e C1, con concentrazioni relativamente più elevate delle altre, ma abbondantemente entro i limiti stagionali riscontrati in altre zone della costa toscana.

L'azoto ed il fosforo totale mostrano un andamento tendenzialmente simile nella campagna di aprile 2008 con valori più elevati del normale ed in minor misura nella campagna di febbraio 2008.

Complessivamente sembra comunque che lo scarico della Solvay non apporti quantità di nutrienti tali da far discostare la zona di mare prospiciente dalle stazioni poste a nord ed a sud.

SILICATI

I dati raccolti da marzo 2006 e novembre 2006 mostrano concentrazioni più abbondanti in inverno in tutte le stazioni. I minimi, per tutte le stazioni, si presentano in autunno. Le concentrazioni variano da $0,18$ a $3,60 \mu\text{mol/l}$. Il picco di massima, come si osserva dalla Figura 49 si ha per la stazione B1 in estate.

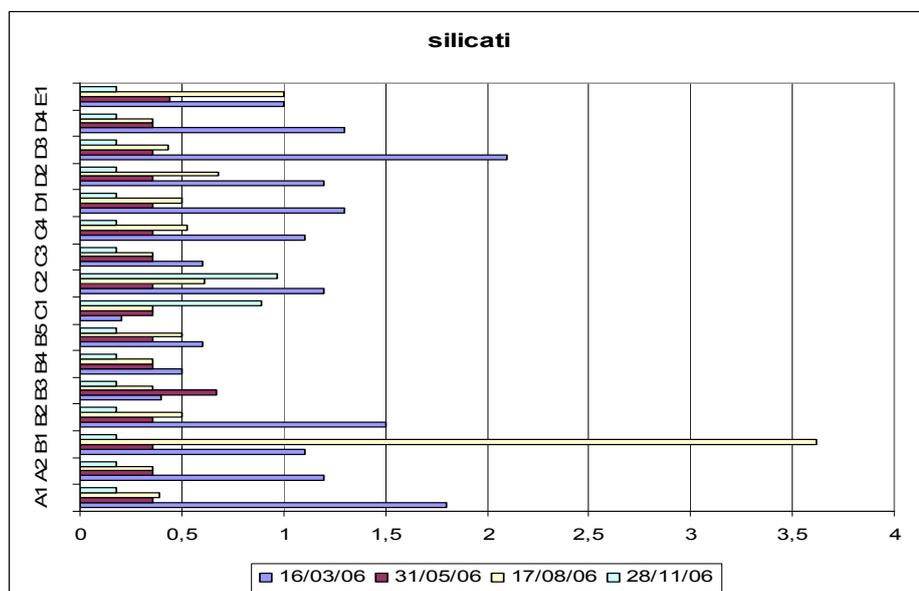


Figura 49 - Concentrazioni di Silicati ($\mu\text{mol/l}$) nel periodo marzo - novembre 2006



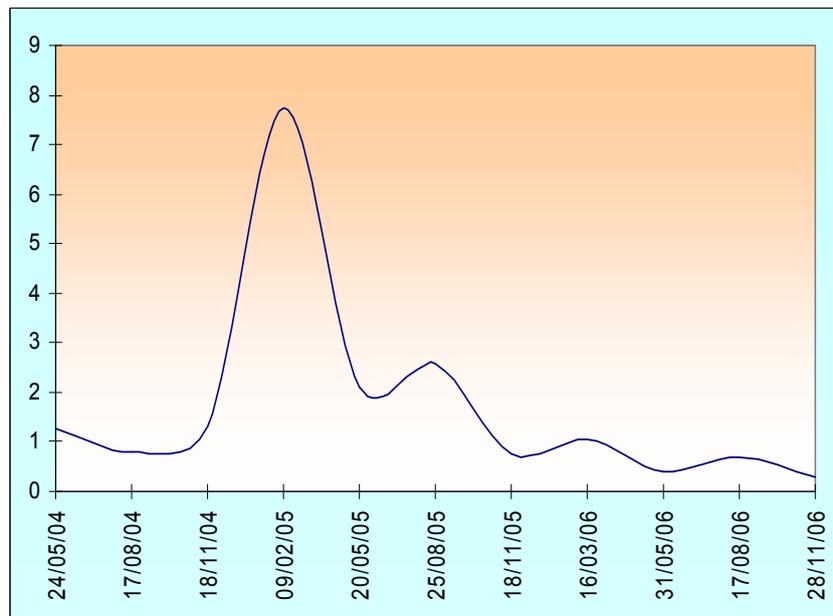


Figura 50 - Concentrazioni media di silicati ($\mu\text{moli/l}$) calcolata su tutte le stazioni da maggio 2004 a novembre 2006

4.2.1 Ortofosfati e fosforo totale

Non esiste un particolare andamento per il parametro ortofosfati durante l'ultima annualità monitorata. La sua concentrazione è pari ai limiti di determinazione per tutte le stazioni durante i quattro campionamenti annuali. Le medie calcolate su tutte le stazioni hanno mostrato (Figura 51) una sensibile crescita procedendo da maggio 2004 a maggio 2005 e un arresto su concentrazioni prossime al limite di determinazione dalla fine dell'anno 2005 ad oggi.

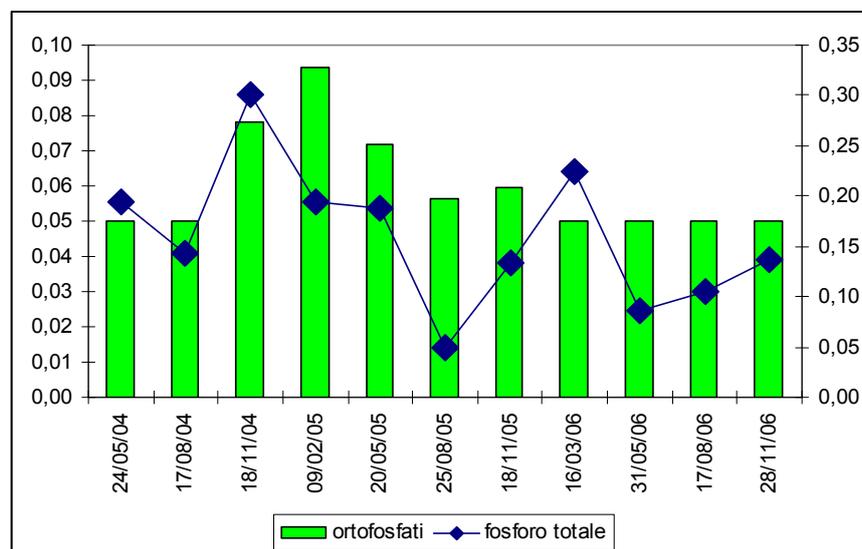


Figura 51 - Concentrazione di ortofosfato e fosforo totale a confronto come media calcolata su tutte le stazioni (maggio 2004 - novembre 2006)

4.2.2 Conclusioni

Anche durante questo anno di monitoraggio (marzo - novembre 2006), i dati confermano che siamo in presenza di nutrienti solubili e totali rappresentativi di una situazione oligotrofica, con molti valori prossimi a quelli rilevati nelle stazioni a terra dei transetti a minor carico trofico della costa toscana a sud di Livorno quali Antignano e Marina di Castagneto e poco al di sopra di quelli osservabili nella stazione di riferimento Elba nord a terra.

Le concentrazioni medie da marzo a novembre 2006 sono risultate leggermente più basse di quelle del periodo precedente e in particolare: 0,14 e 0,60 $\mu\text{moli/l}$ rispettivamente per azoto nitroso e nitrico, 1,25 $\mu\text{moli/l}$ per l'azoto ammoniacale, 3,65 $\mu\text{moli/l}$ per azoto totale, 0,06 $\mu\text{moli/l}$ per ortofosfato, 0,16 $\mu\text{moli/l}$ per il fosforo totale e, in assoluta corrispondenza rispetto al 2005, 1,72 $\mu\text{moli/l}$ per i silicati.

I parametri più rappresentativi sono risultati, ancora una volta, l'azoto ammoniacale, l'azoto nitrico, l'azoto totale e il silicio, visto che i rimanenti sono praticamente sovrapponibili ai limiti strumentali.

L'andamento stagionale, tranne alcune eccezioni, presenta, per l'azoto ammoniacale, valori più elevati in inverno, in conseguenza delle piogge e dei maggiori apporti trofici fluviali, con una progressiva diminuzione dalla primavera all'autunno, quando si raggiungono le minori concentrazioni.

In riferimento alla presenza dello scarico e alla presunta immissione di azoto ammoniacale a mare, le uniche stazioni che potrebbero essere influenzate sono C1 e C2, con concentrazioni relativamente più elevate delle altre, ma abbondantemente entro i limiti stagionali riscontrati in altre zone della costa toscana. Oltre a queste si è potuto osservare, per la stazione D4, limitatamente ai campionamenti di maggio e agosto una concentrazione circa sedici volte il limite di determinazione.

Per l'azoto nitrico, concentrazioni di rilievo si registrano, ancora una volta, in autunno in corrispondenza delle stazioni C1 e C2 ed il loro maggior contenuto trofico è confermato anche dalle medie dell'intero progetto (maggio 2004 - novembre 2006).

L'azoto totale mostra un andamento tendenzialmente in crescita procedendo da maggio 2004 a novembre 2006 con picchi in corrispondenza di maggio 2005, marzo 2006 e agosto 2006 dove si raggiungono concentrazioni pari a 10 $\mu\text{moli/l}$ circa.

Le stazioni che, sempre in agosto, hanno mostrato la più alta carica eutrofica sono B5, C1, D1, D2, D3, D4, E1, con una concentrazione circa doppia di quella riscontrata a maggio dello stesso anno. In estate l'andamento tra le stazioni campionate risulta più variabile e registra i valori più alti dell'intera annualità. Il confronto fra le medie annuali (marzo 2006 - novembre 2006) delle concentrazioni di azoto totale per le stazioni prospicienti lo scarico industriale e le restanti non evidenzia particolari criticità da imputare allo scarico stesso.

Per i silicati le concentrazioni registrate nell'annualità 2006 variano da 0,18 a 3,60 $\mu\text{moli/l}$; i dati raccolti mostrano concentrazioni più abbondanti in inverno in tutte le stazioni. I minimi, per tutte le stazioni, si presentano in autunno. Il picco di massima si ha per la stazione B1 in estate.



5 MONITORAGGIO PLANCTON

5.1 FITOPLANCTON

Dal 2004 al 2008 sono state effettuate **15 campagne** di monitoraggio per un totale di **154 prelievi** nell'area in esame. Le campagne hanno avuto un'interruzione di circa sei mesi, tra il 2006 e il 2007, e a seguito della successiva revisione del piano di monitoraggio alcune stazioni sono state sostituite con altre ritenute più adatte ai fini di questo lavoro. Si elencano di seguito, Tabella 10, le stazioni dell'area Solvay e dei controlli (in grassetto) con i relativi periodi di campionamento. In questa relazione conclusiva verranno prese come stazioni di confronto solo Antignano (AT01) e Marina di Castagneto (CS05).

Tabella 10 - Prelievi di fitoplancton presso lo scarico Solvay nel corso dei 4 anni

	2004-2005				2005-2006				2006			2007-2008				Numero campagne
	Prim.	Est.	Aut.	Inv.	Prim.	Est.	Aut.	Inv.	Prim.	Est.	Aut.	Est.	Aut.	Inv.	Prim.	
A1, B4, D2, D3, E1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					11
B1, B3, C1, AT01, CS05	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	15
A3, A4, B2, D1, F1, F2												x	x	x	x	4
Totale campionamenti effettuati															154	

L'andamento della densità fitoplanctonica nell'area antistante il polo industriale Solvay ha subito dal 2004-2005 ad oggi una notevole e graduale riduzione. In particolare il periodo 2007-2008, presenta un ulteriore decremento con valori di densità fitoplanctonica che non superano le $1,3 \times 10^4$ cell/L, se si esclude una fioritura di piccoli flagellati avvenuta in estate 2007 coinvolgendo sola la stazione F1.

Le diatomee risultano essere più abbondanti nel periodo primavera estate mentre l'*altro fitoplancton* è più ricco nei mesi più freddi ed è costituito per lo più da coccolitoforidi.

I dinoflagellati sono invece poco rappresentati come visto anche gli anni precedenti ed in genere sono un poco più abbondanti, come nel resto della costa toscana durante il periodo estivo.

Andando a valutare la composizione del popolamento si nota che rispetto agli anni precedenti la percentuale di *altro fitoplancton* sembra essere in generale più bassa, mentre quella delle diatomee è al di sopra del 50% è in quasi tutte le stazioni monitorate (Figura 52) tranne nel periodo invernale. Le Dinophyceae sono la componente meno rappresentata e non supera mai il 22% (Inverno A3) dell'intero popolamento.



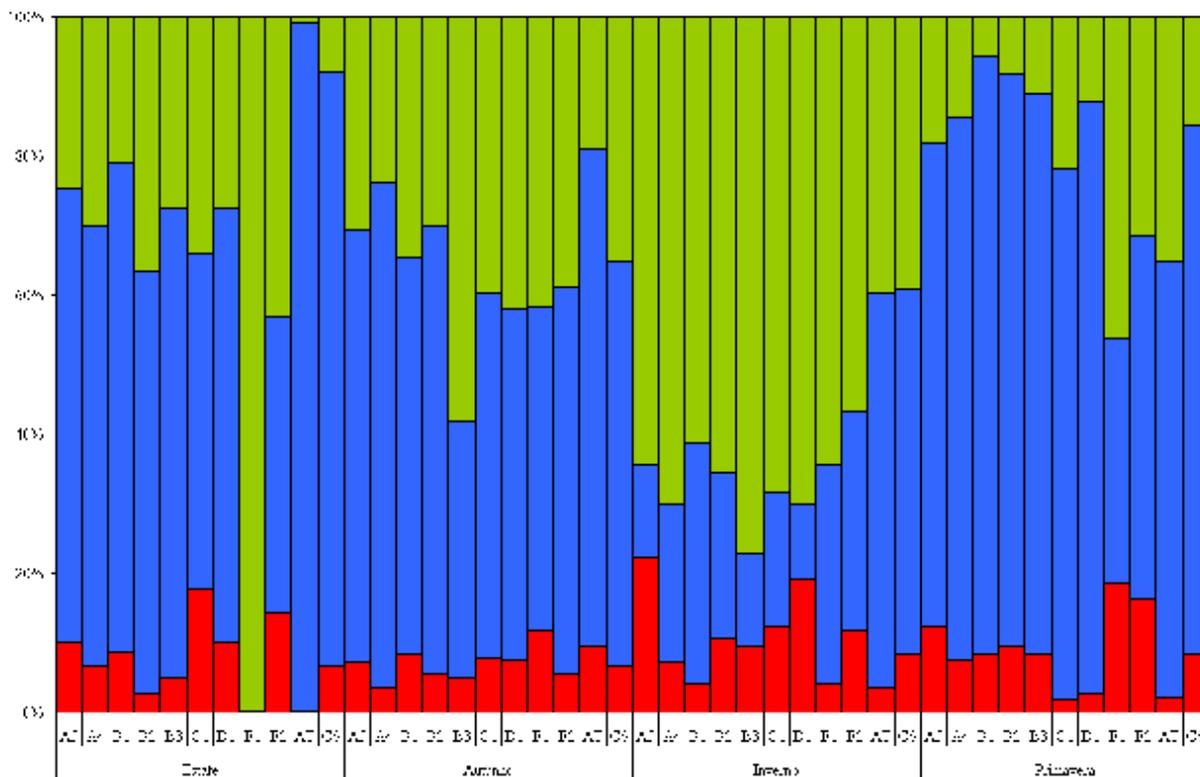


Figura 52 - Percentuali delle tre principali componenti del fitoplancton: diatomee (blu); dinoficee (rosso); altro fitoplancton (in verde)

STAZIONI MONITORATE SOLO NEL PERIODO 2007-2008

Stazione A3 (profondità 15m; distanza dalla costa 1000m)

La componente principale del popolamento fitoplanctonico di questa stazione è data dalle diatomee, sempre al di sopra del 60%, eccetto che nel periodo autunnale. Un aumento della densità fitoplanctonica totale si evidenzia soprattutto nei periodi primavera - estate: in particolare durante la primavera si ha il picco massimo di densità per questa stazione corrispondente a $9,9 \times 10^3$ cell/L. Le specie che determinano maggiormente questo aumento sono, sia in estate che in primavera *Leptocylindrus danicus* e/o *Leptocylindrus minimus*.

Il periodo invernale, caratterizzato, invece, dalla bassa quantità di diatomee, presenta un popolamento del tutto diverso in cui la componente principale risulta essere data dai coccolitoforidi, circa il 35%, dai dinoflagellati e dalle criptoficee. Da notare che durante tutto l'anno i valori dei coccolitoforidi restano costanti intorno a ai 700 cell/L.

I dinoflagellati raggiungono le 1.200 cell/L in primavera, periodo insieme a quello estivo, in cui sono più abbondanti.

Stazione A4 (profondità 20m; distanza dalla costa 2000m)

Raggiunge la sua densità fitoplanctonica massima in estate ($1,2 \times 10^3$ cell/L). Le diatomee



sono maggiori nel periodo estivo determinando il picco massimo di densità fitoplanctonica soprattutto per la presenza della specie *Leptocylindrus minimum*, e rappresentano la componente principale, sempre maggiore del 60%, tranne che in autunno.

In estate raggiungono il massimo in termini di abbondanza anche le Dinophyceae con valori di 800 cell/L. I generi più rappresentati sono *Gymnodinium sp.* e *Heterocapsa sp.*

L'“altro fitoplancton” è costituito essenzialmente da coccolitoforidi durante tutta l'annualità in esame; questo taxa in inverno raggiunge la massima concentrazione (circa 2×10^3 cell/L); le Cryptophyceae hanno un andamento del tutto analogo a quello dei dinoflagellati (estate 640 cell/L)

Stazione B2 (profondità 15m; distanza dalla costa 1000m)

Questa stazione presenta un andamento inverso rispetto a quello rilevato nelle due precedenti, con un aumento della concentrazione del fitoplancton in autunno culminando in inverno con 5.2×10^3 cell/L

La componente principale per tutto l'anno, costituendo il 60-80% dell'intero popolamento è data dalle diatomee e in particolare da *Leptocylindrus danicus* e *Pseudonitzschia sp.* Nella stagione invernale, invece, le diatomee diminuiscono con contemporaneo aumento dei Coccolitoforidi e delle Cryptophyceae, rispettivamente 1.9 e 1.2×10^3 cell/L.

Da rilevare l'insolito aumento dei dinoflagellati in inverno, tanto da raggiungere il picco massimo di concentrazione del periodo con 560 cell/L.

Stazione D1 (profondità 10m; distanza dalla costa 1000m)

Le microalghe in questa stazione seguono lo stesso andamento trovato in A3: il picco massimo è di $1,1 \times 10^4$ cell/L ed è raggiunto nella stagione primaverile; anche in questo caso la componente principale è costituita da diatomee, che rappresentano, tranne che in autunno, la parte principale. In primavera sono abbondanti anche Cryptophyceae e Cyanophyceae, mentre i coccolitoforidi raggiungono il loro massimo in autunno con 1.0×10^3 cell/L.

Le Chlorophyceae raggiungono le 400 cell/L in estate, per poi assestarsi su valori intorno a 160 per il resto dell'anno. Le Dinophyceae sono maggiori in estate.

Stazione F1 (profondità 10m; distanza dalla costa 1000m)

La stazione F1, durante l'estate 2007, è stata interessata da una fioritura, 2.1×10^6 cell/L, di piccoli flagellati del diametro intorno a $5 \mu\text{m}$ (non rappresentati in figura 32). Per il resto dell'anno i coccolitoforidi raggiungono poco più del 30% in autunno e in inverno, mentre le Cryptophyceae e le Diatomee sono ugualmente abbondanti (35% del popolamento) in primavera.

Stazione F2 (profondità 10m; distanza dalla costa 1000m)

Analogamente a quanto visto per le altre stazioni, anche per F2 le diatomee rappresentano il raggruppamento più importante intorno al 50% per tutto il periodo tranne che in inverno quando, come negli altri casi preleva la componente “altro fitoplancton” e in particolare i



coccolitoforidi (40% dell'intero popolamento. I dinoflagellati sono più abbondanti nel periodo primavera-estate con valori intorno a 1200-1400 cell/L.

Gli andamenti delle singole stazioni sono riportate in Figura 53.

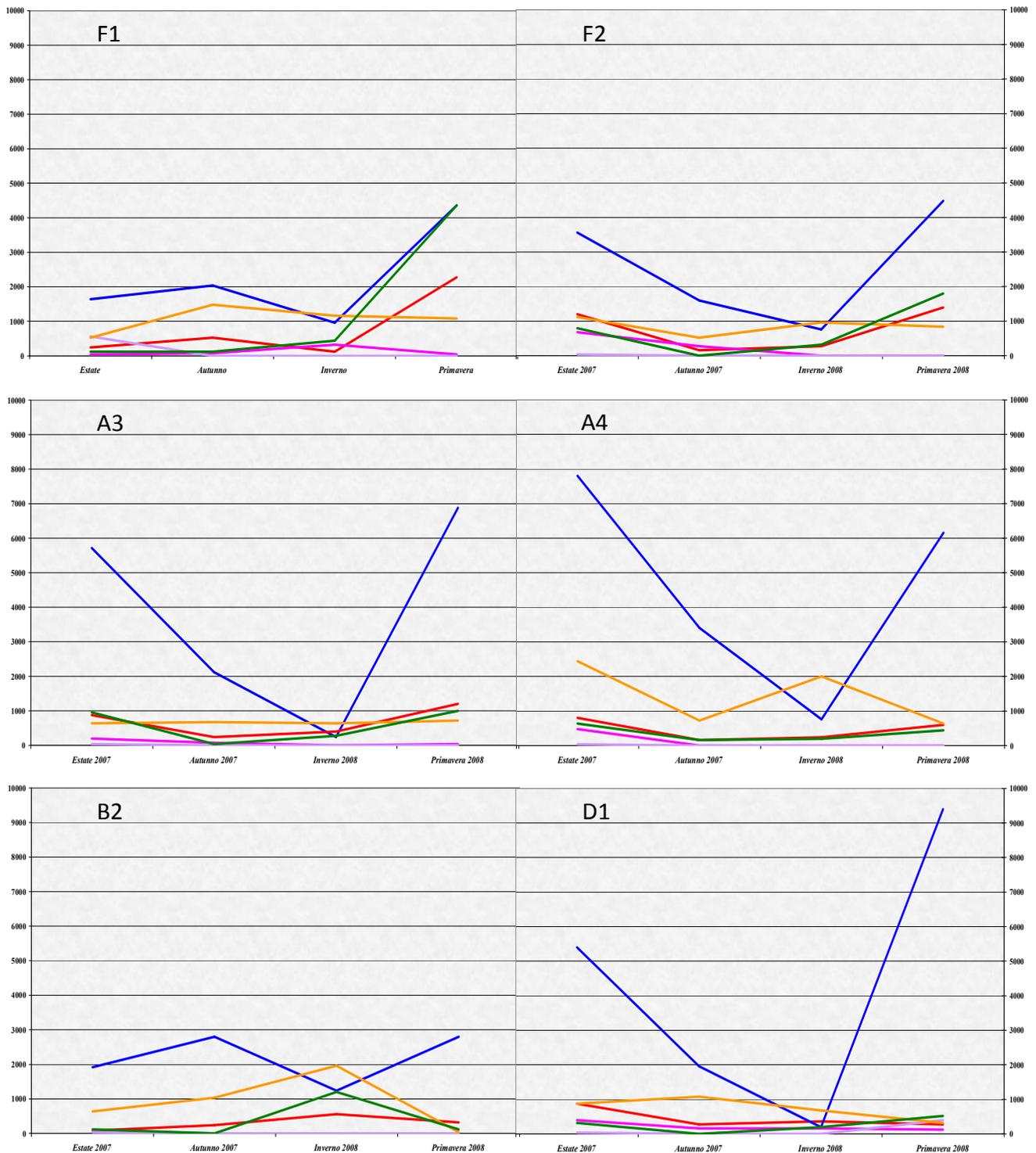


Figura 53 - Andamenti della densità (cell/l) di diatomee (blu), dinoflagellati (rosso) coccolitoforidi (arancione), cryptoficce (verde), cloroficce (rosa), cianoficce (viola) nelle stazioni monitorate solo nel periodo 2007-2008



STAZIONI MONITORATE DAL 2004 AL 2008

Stazione B1 (profondità 5m; distanza dalla costa 500m)

La stazione B1, nell'ultimo anno di campionamento mostra un andamento del fitoplancton simile a quanto già illustrato per le precedenti stazioni, con picco maggiore, $1,2 \times 10^4$ cell/L, in primavera 2008 dovuto essenzialmente alle diatomee *Leptocylindrus danicus*, *Leptocylindrus minimus* e *Pseudonitzschia* sp.

La concentrazione più alta dei dinoflagellati è di 1.120 cell/L (primavera) e i taxa più rappresentati sono *Alexandrium* sp. e *Heterocapsa minima*, *Ceratium furca* e *Scrippsiella trochoidea*.

L'"Altro fitoplancton" costituisce la componente principale nell'inverno 2008 circa il 61% dell'intero popolamento: come anche negli altri casi, i coccolitoforidi sono il raggruppamento più numeroso (2.000 cell/L).

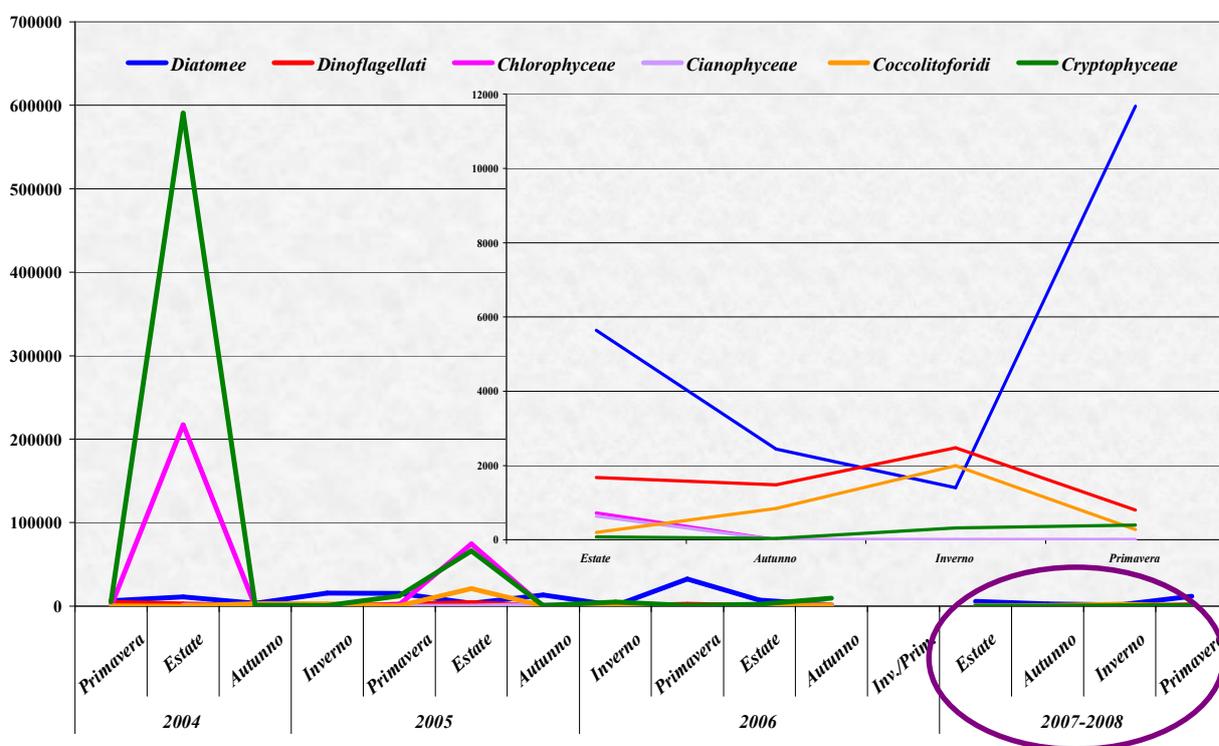


Figura 54 - Fitoplancton (cell/l) nella stazione B1: taxa più importanti dal 2004 al 2008

Dalla Figura 54 si nota come nel corso degli anni di monitoraggio ci sia stata una notevole riduzione del popolamento fitoplanctonico in particolare dell'altro fitoplancton. Durante l'estate 2004 e, in maniera più ridotta, nell'estate 2005 l'aumento delle Cryptophyceae e delle Chlorophyceae ha determinato valori molto alti di densità fitoplanctonica (rispettivamente 8×10^5 e 2×10^5 cell/L). Durante l'estate del 2005 si ha anche il valore più alto di coccolitoforidi rinvenuto nei quattro anni di monitoraggio nell'intera area, ovvero 2×10^4 cell/L.

Le diatomee raggiungono i valori più alti nel periodo primaverile con un picco massimo di



3×10^4 cell/L nella primavera del 2006.

Stazione B3 (profondità 20m; distanza dalla costa 1700m)

Nel 2007-2008, la stazione in oggetto, mostra un picco massimo in estate con $1,2 \times 10^4$ cell/L per la presenza di diatomee ed in particolar modo di *Leptocylindrus minimus* (6.000 celle/L).

I dinoflagellati hanno invece un concentrazione cellulare che oscilla tra le 300 (autunno) e le 600 (estate) cell/L: in quest'ultimo caso si tratta di un popolamento costituito da *Gymnodinium sp.*, e *Prorocentrum micans*.

In inverno il 67% del popolamento è costituito da coccolitoforidi (3.440 cell/L): si tratta in prevalenza di piccoli organismi probabilmente appartenenti alla specie *Emiliana huxley*, di *Syracosphaera pulchra*, e di *Syracosphaera mediterranea*.

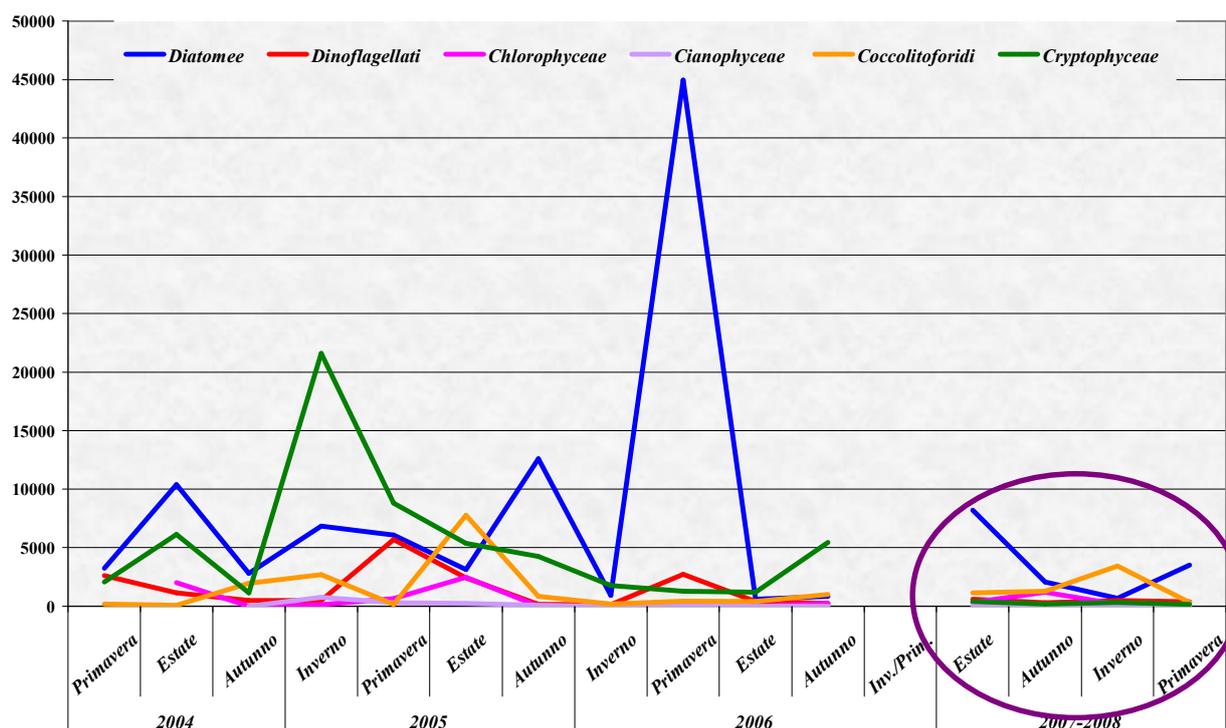


Figura 55 - Fitoplancton (cell/l) nella stazione B3: taxa più importanti dal 2004 al 2008

Nei quattro anni di monitoraggio questa stazione (Figura 55) presenta un picco massimo di densità fitoplanctonica di 5×10^4 cell/L nella primavera del 2006 soprattutto per la presenza di *Chaetoceros tortissimus* e *Leptocylindrus minimus*.

Le diatomee costituiscono la componente principale solo in 4 casi: autunno '05, primavera 2006, estate '07 e primavera '08; per il resto delle campagne di monitoraggio la classe delle Cryptophyceae rappresenta l'elemento maggiore. In particolare, nell'inverno del 2005 si ha un aumento di questo raggruppamento che porta la densità totale del fitoplancton a $3,3 \times 10^4$ cell/L.

I coccolitoforidi sono più abbondanti nei periodi autunno-inverno con valori intorno a 3.000 cell/L: unica eccezione l'estate '05 quando sono raggiunte le 7.760 cell/L, andamento questo comune anche alle stazioni A1 e B1.

Stazione C1 (profondità 9m; distanza dalla costa 1000m)



Per quanto riguarda l'andamento nel 2007-2008, il popolamento di fitoplancton in questa stazione si comporta in maniera analoga a quanto già visto per le altre: un picco in primavera (9×10^3 cell/L) per la presenza di *Leptocylindrus danicus* e *Pseudo-nitzschia spp.*; coccolitoforidi alti in autunno-inverno, periodo in cui rappresentano circa il 38% dell'intero popolamento; dinoflagellati con una concentrazione più alta in estate (circa 2×10^3 cell/L), rappresentati soprattutto da *Gymnodinium sp.* e dal genere *Heterocapsa sp.* Questa stazione però si differenzia dalle altre per la presenza di Cyanophyceae che aumentano nel periodo estivo-autunnale sia nel 2008 che sia negli altri anni di monitoraggio, come si può notare dalla Figura 56.

In particolare durante l'estate del 2004 questa classe di microalghe raggiunge la concentrazione massima di 3×10^5 cell/L. L'estate '04 coincide anche con la massima densità fitoplanctonica trovata in questa stazione pari a $1,7 \times 10^6$ cell/L: la componente principale è costituita da Cryptophyceae che rappresentano l'81% dell'intero popolamento.

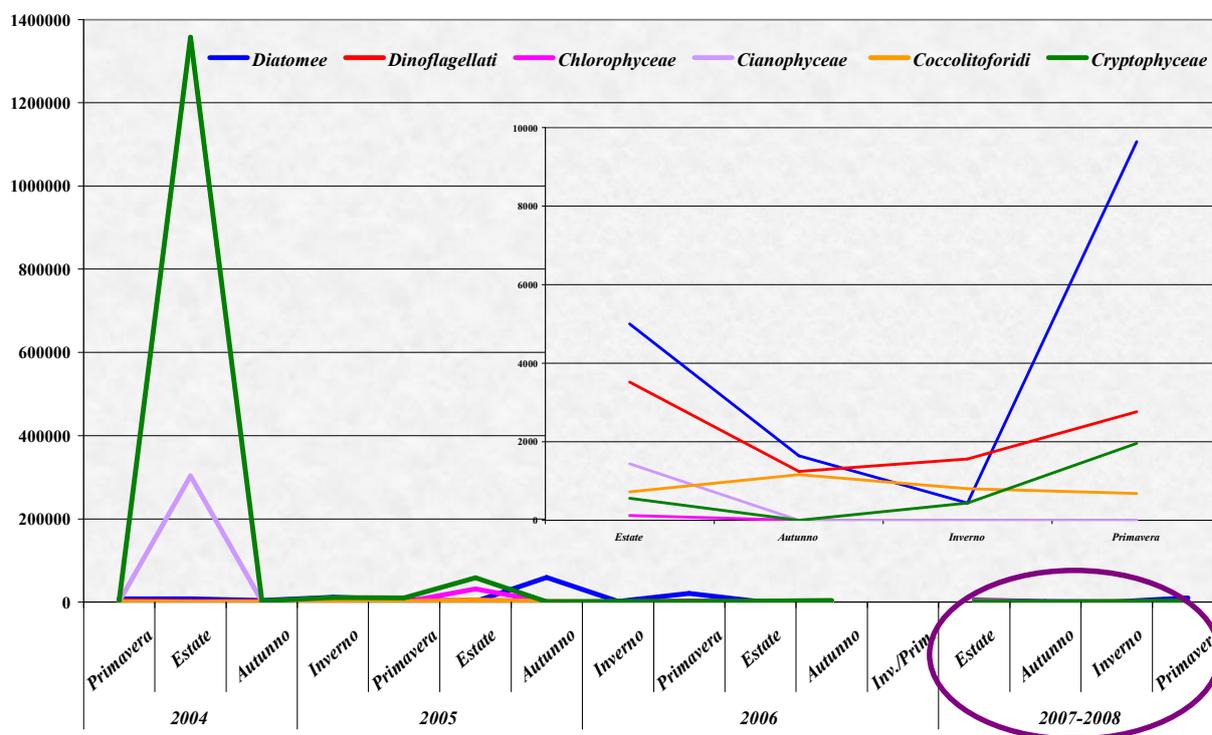


Figura 56 - Fitoplancton (cell/l) nella stazione C1: taxa più importanti dal 2004 al 2008



STAZIONI MONITORATE DAL 2004 AL 2006: A1, B4, D2, D3 E E1

Le massime concentrazioni di fitoplancton per queste stazioni si hanno prevalentemente nel periodo primavera estate, come mostra la Figura 57. In E1 la presenza di diatomee nella primavera 2004 determina il picco di concentrazione fitoplanctonica più rilevante con $1,6 \times 10^6$ cell/L di cui il 99% è costituito, appunto da questa classe di microalghe; un secondo picco si ha nell'estate 2005, ma questa volta si tratta di cryptoficee e di cloroficee, rispettivamente il 58 e il 36% dell'intero popolamento.

A1, B4 mostrano un picco massimo nella primavera del 2005 per la presenza di cryptoficee, con valori di densità cellulare totali rispettivamente di $3,1$ e $1,5 \times 10^6$ cell/L.

L'estate 2005 rappresenta il momento di massima densità per D3: il picco in questo caso è dato dalla presenza di Cryptophyceae e di Chlorophyceae, con percentuali analoghe a quelle viste nello stesso periodo per la stazione E1.

Come già osservato per la stazione C1, anche per D2 l'estate del 2004 è interessata da un aumento di cianoficee: questo aumento determina l'unico picco di rilievo per questa stazione raggiungendo le $1,4 \times 10^7$ cell/L di cui il 93% è costituito, appunto, da cianobatteri.

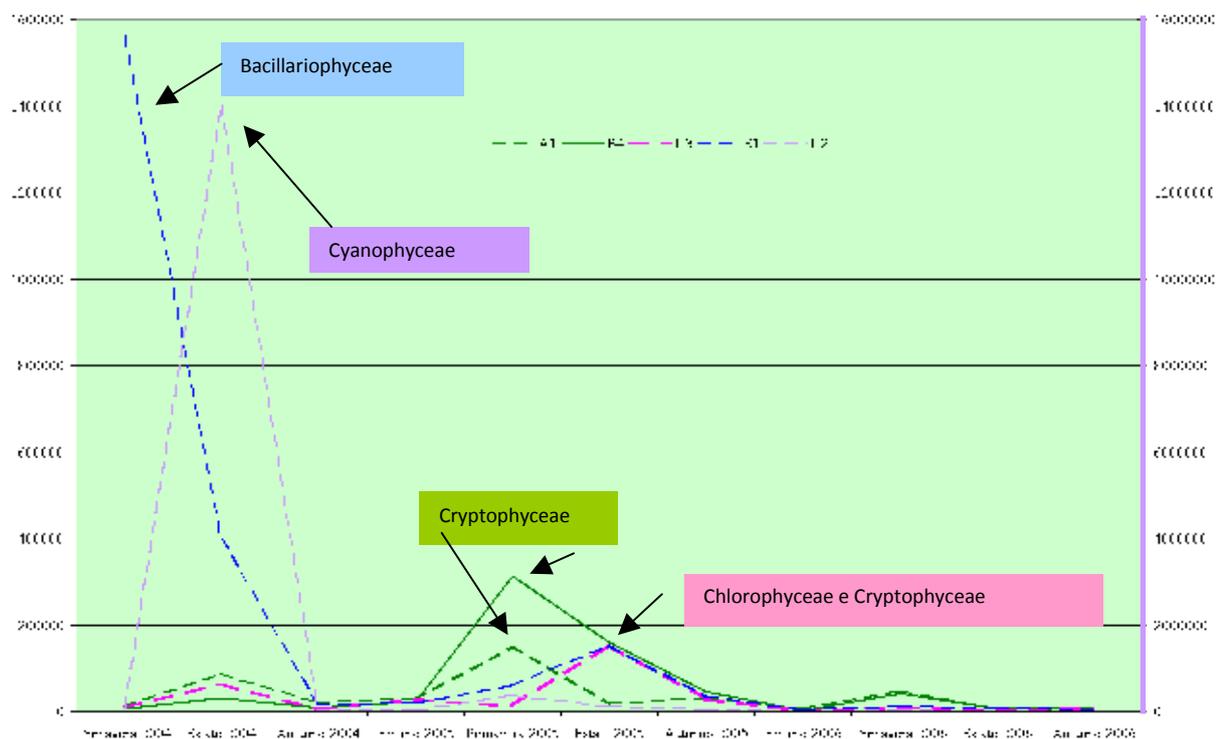


Figura 57 - Andamenti di fitoplancton totale (cell/L) per le stazioni monitorate solo per il periodo 2004-2006: i valori della stazione D2 sono riportati sull'asse secondario (in viola)



STAZIONI DI CONFRONTO

AT - Antignano

Questa stazione è posta a 100 metri da riva a sud del porto di Livorno ed è caratterizzata da fondale alto e da costa rocciosa.

Nel 2007-2008 la densità cellulare risulta essere piuttosto alta (1.4×10^6 cell/L) per la presenza massiccia delle due diatomee *Leptocylindrus minimum* e *Leptocylindrus danicus*. Per il resto dell'anno la componente più rappresentata è data cianofitee: in particolare sono state rinvenute nei campioni strutture filamentose riconducibile al genere *Oscillatoria*.

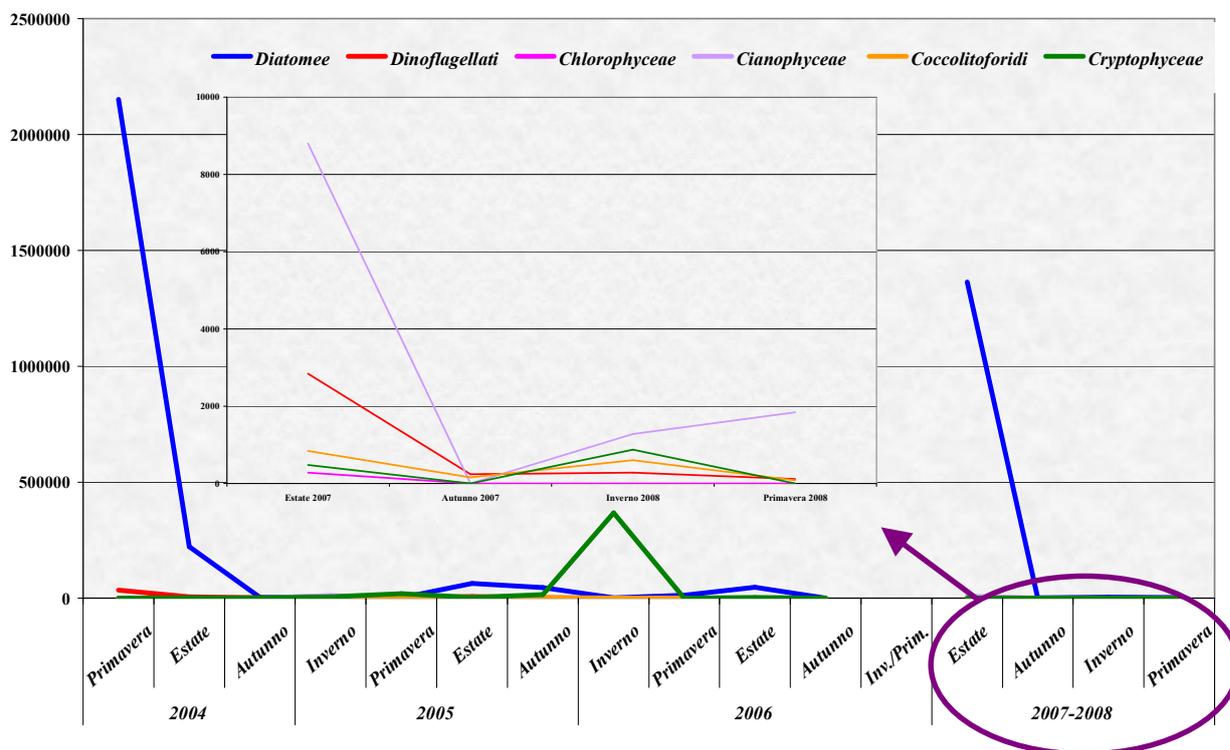


Figura 58- Fitoplancton (cell/l) nella stazione AT01: taxa più importanti dal 2004 al 2008

Durante i precedenti anni di monitoraggio si nota (Figura 58) che le diatomee sono la classe più rappresentata essendo per 10 campionamenti su 15, oltre il 50% dell'intero popolamento. I due picchi più rilevanti ovvero quello dell'estate 2004 e estate 2007 ($2,1 \times 10^6$ e $1,4 \times 10^6$ cell/L rispettivamente) sono in relazione ad un aumento delle diatomee, mentre un terzo picco, in ordine di grandezza ($3,7 \times 10^5$ cell/L) è legato a un aumento di Cryptophyceae, raggruppamento piuttosto abbondante in questa stazione.

CS - Marina di Castagneto

Questo punto di campionamento è situato a 500 metri dalla costa in una zona a basso fondale e caratterizzato da biocenosi a fondi molli. Nel 2007-2008 la stazione presenta un picco di densità fitoplanctonica in estate con 2.3×10^4 cell/L per un incremento di diatomee (*Leptocylindrus minimum*). Da rilevare un aumento di Cyanophyceae (*Oscillatoria sp.*) durante la



stagione invernale, 2×10^3 cell/L.

Nel complesso la stazione presenta valori di densità fitoplanctonica tra 6×10^3 e 7×10^4 cell/L con un picco massimo nell'autunno del 2005: in questo caso il popolamento è rappresentato dal 53% di diatomee e dal 43% di criptoficee, come mostra la Figura 59.

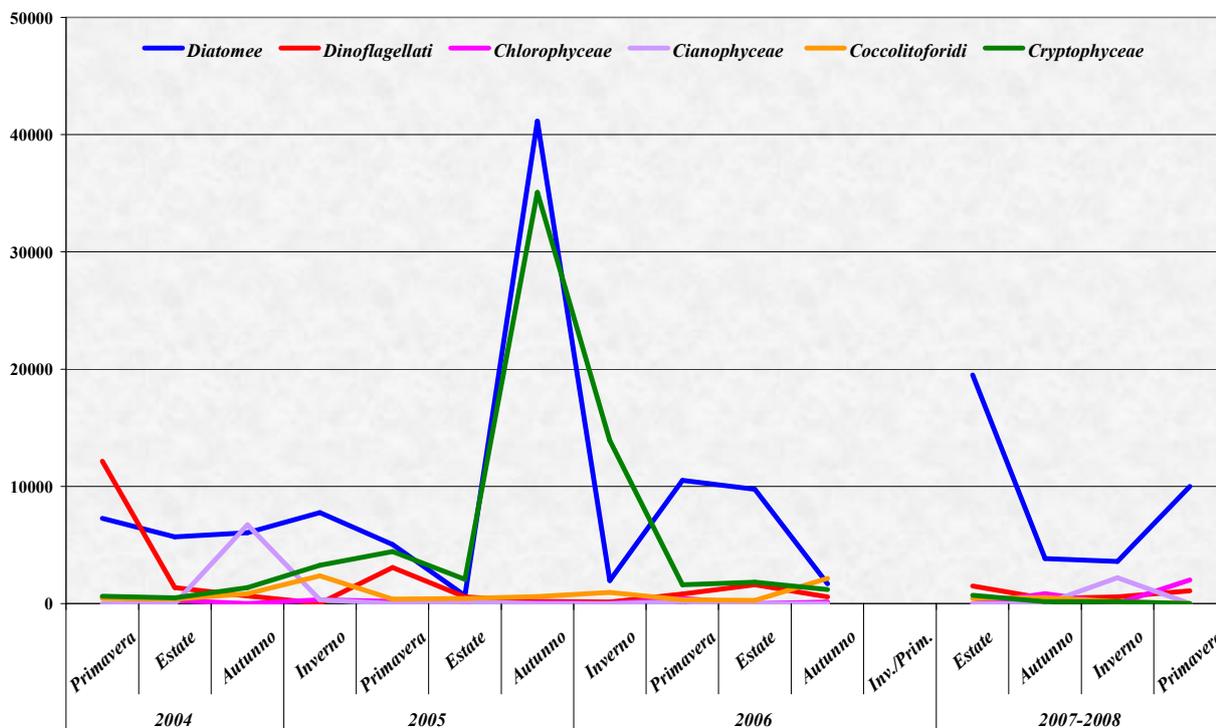


Figura 59- Fitoplancton (cell/l) nella stazione CS05: taxa più importanti dal 2004 al 2008

5.1.1 Gli indici biotici

Su tutte le stazioni per i quattro periodi in esame sono stati, inoltre, calcolati i seguenti parametri strutturali: numeri di specie, numero di individui, indice di diversità specifica (Shannon e Weaver, 1949), indice di ricchezza specifica (Margalef, 1958), indice di equiripartizione o evenness (Pielou, 1966).

La Tabella 11 indica che in estate i valori di equitabilità sono più bassi in **F1** e **AT01** ovvero le stazioni poste più a nord e caratterizzate in questo periodo la prima da una fioritura di piccoli flagellati e l'altra di diatomee; in autunno e primavera i taxa e gli individui appaiono più equamente distribuiti. In inverno equitabilità più bassa riguarda solo la stazione B3 in concomitanza dell'aumento dei coccolitoforidi.



Tabella 11 - Indici biotici

Stagione	Stazione	N.specie	Numero individui	Diversità specifica (Shannon & Wiener)	Ricchezza specifica (Margalef)	Equitabilità (Pielou)
				H'	D	J
Estate	A3	24	8.760	1,88	2,53	0,41
	A4	25	12.320	1,84	2,55	0,40
	B1	30	8.000	2,61	3,23	0,53
	B2	16	3.160	2,03	1,86	0,51
	B3	22	12.160	1,92	2,23	0,43
	C1	32	10.360	2,71	3,35	0,54
	D1	26	8.680	2,09	2,76	0,44
	F1	11	2.095.981	0,01	0,69	0,00
	F2	27	8.360	2,61	2,88	0,55
	AT01	47	1.377.538	1,14	3,25	0,20
CS05	33	22.760	1,63	3,19	0,32	
Autunno	A3	20	3.400	2,63	2,34	0,61
	A4	24	4.680	2,68	2,72	0,58
	B1	24	4.280	2,60	2,75	0,57
	B2	26	4.360	2,70	2,98	0,57
	B3	21	5.640	2,47	2,32	0,56
	C1	19	3.120	2,27	2,24	0,53
	D1	19	3.840	2,45	2,18	0,58
	F1	23	4.400	2,44	2,62	0,54
	F2	18	2.880	2,44	2,13	0,59
	AT01	18	2.520	2,32	2,17	0,56
CS05	27	6.600	2,93	2,96	0,62	
Inverno	A3	12	1.800	2,02	1,47	0,56
	A4	15	3.360	1,80	1,72	0,46
	B1	21	4.040	2,17	2,41	0,49
	B2	22	5.240	2,22	2,45	0,50
	B3	22	5.120	1,72	2,46	0,38
	C1	15	2.280	2,22	1,81	0,57
	D1	15	1.880	2,21	1,86	0,57
	F1	18	3.040	2,28	2,12	0,55
	F2	15	2.400	2,21	1,80	0,57
	AT01	28	11.240	2,90	2,89	0,60
CS05	37	8.920	2,85	3,96	0,55	
Primavera	A3	33	9.880	2,65	3,48	0,53
	A4	29	7.920	2,65	3,12	0,55
	B1	31	13.600	2,60	3,15	0,53
	B2	15	3.400	2,16	1,72	0,55
	B3	16	4.360	1,90	1,79	0,47
	C1	26	12.640	2,44	2,65	0,52
	D1	30	11.040	2,41	3,12	0,49
	F1	32	12.400	2,38	3,29	0,48
	F2	24	8.600	2,64	2,54	0,58
	AT01	21	6.000	2,36	2,30	0,54
CS05	27	13.160	2,07	2,74	0,44	



5.1.2 Conclusioni

L'analisi quali-quantitativa del popolamento fitoplanctonico dell'area in esame ha permesso di identificare in quattro anni di monitoraggio 295 *taxa*, di cui 116 diatomee, 104 dinoflagellati e 75 di "altro fitoplancton", in Tabella 12, suddiviso nelle varie classi che lo compongono. In particolare, l'anno 2005 ha permesso di identificare un numero maggiore di *taxa*, soprattutto a livello di dinoflagellati. Per il dettaglio dei *taxa* rinvenuti dal 2004 al 2008 vedi allegati 1.

Tabella 12 - *Taxa* rinvenuti nell'area in esame dal 2004-08 e nei singoli periodi di indagine

Classe	2004	2005	2006	2007-2008	2004-2008
Diatomee	60	87	66	72	116
Dinoflagellati	50	69	47	42	104
Chlorophyceae	6	6	2	4	11
Chrysophyceae	4	5	2	1	5
Cryptophyceae	3	3	1	0	3
Cyanophyceae	3	5	3	4	6
Ebriidea	1	1	0	1	1
Euglenophyceae	4	3	3	3	6
Dictyophyceae	6	6	5	3	9
Prasinophyceae	3	5	3	3	7
Prymnesiophyceae Coccolitoforidi	9	14	7	13	21
Prymnesiophyceae altro	1	1	2	2	3
Altro	41	51	30	35	75
Totale	151	207	143	149	295

Dall'analisi dei dati di questo quarto anno di monitoraggio, emerge che tutte le stazioni, comprese le stazioni usate come controllo mostrano una riduzione della densità fitoplanctonica (Figura 60): in particolare dal 2006 i valori medi di densità fitoplanctonica per ciascuna stazione indagata non supera le 20.000 cell/L (Figura 61).

Tale riduzione è imputabile, in generale, ad un minore quantitativo di *altro fitoplancton*. All'inizio del programma di monitoraggio, questo raggruppamento eterogeneo di organismi risulta molto abbondante soprattutto nei periodi estivi durante il quale si assiste soprattutto in alcune stazioni come B1, C1, D2 ad una vera e propria fioritura di criptoficee, o di cianoficee.

Le diatomee invece, mostrano una maggiore abbondanza durante i periodi primaverili o autunnali e dal 2006 diventano la componente più abbondante dell'intero popolamento.

Si nota però che stazioni poste più a nord come F1, B4, A1 e lo stesso controllo AT01 mostrano un'alta densità fitoplanctonica

Al momento non sembra quindi esserci una reale relazione tra i parametri indagati e la profondità delle stazioni o la loro lontananza dalla costa o dal punto di scarico.

Anche le stazioni C1, D2, D3, E1, poste, a sud di Punta Lillatro, negli anni precedenti al 2006, hanno mostrato alte concentrazioni fitoplanctoniche, dovute però all'apporto di acqua dolce da parte del Fine, come dimostrano la presenza di *Crucigenia sp.*, *Scenedesmus sp.* e cianobatteri.



In generale, i risultati dell'analisi quali-quantitativa permettono di stabilire che il popolamento fitoplanctonico dell'area indagata è caratterizzato da valori di densità cellulare riconducibili alle condizioni di oligotrofia delle acque dell'Alto Tirreno e del Mar Ligure.

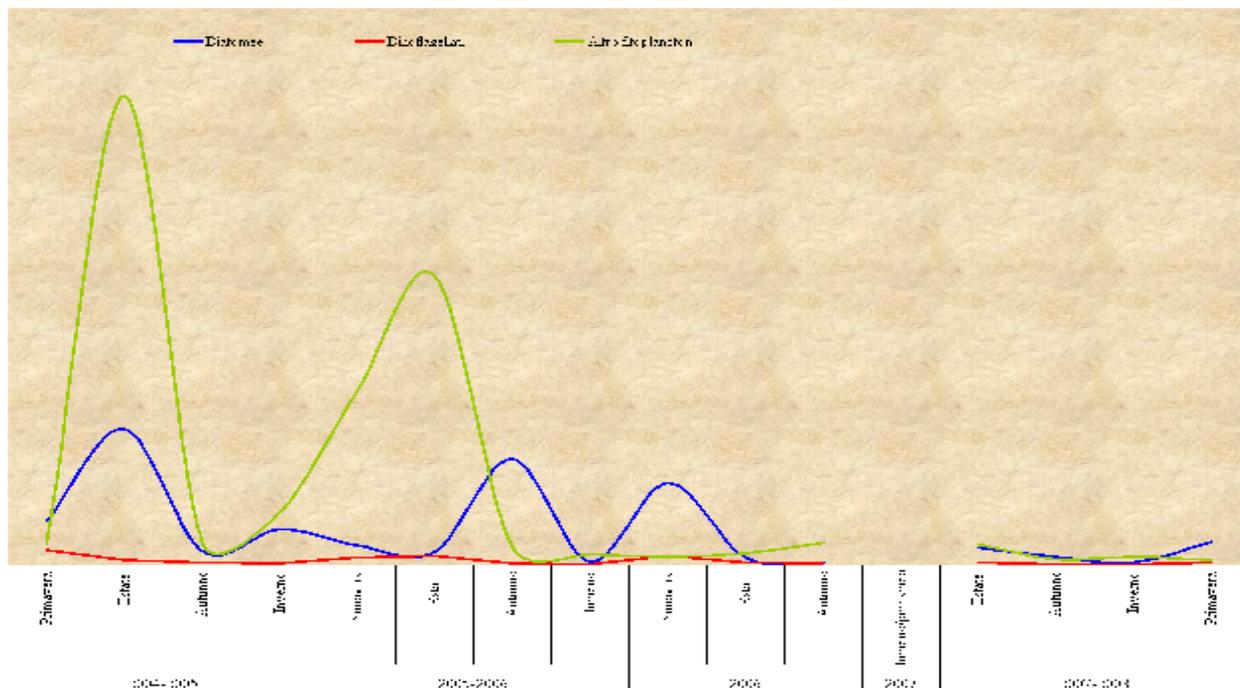


Figura 60 - Andamento del fitoplancton (cell/l) nei quattro anni di monitoraggio (2004-08) come media delle stazioni antistanti la Solvay

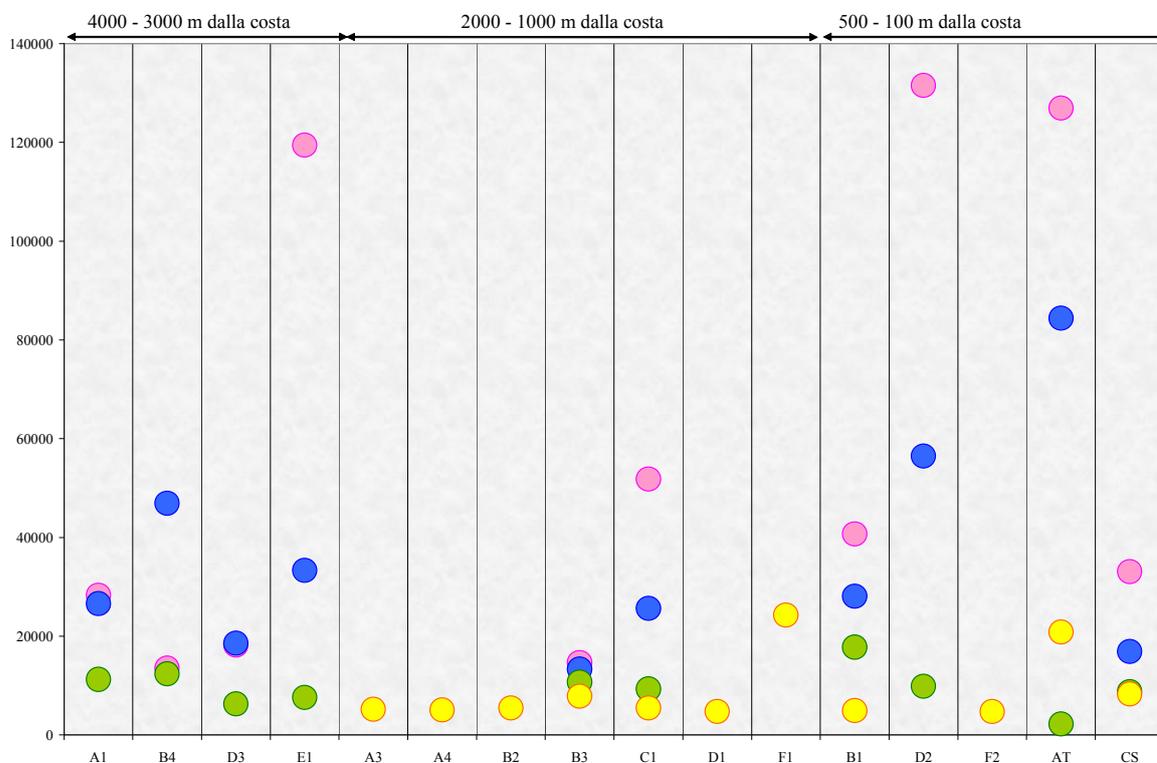


Figura 61 - Densità del fitoplancton totale (cell/L) nelle diverse stazioni nei due anni di campionamento: 2004-05 (rosa) 2005-06 (blu), 2006 (verde), 2007-2008 (giallo)



I dati di specie ottenuti per singola stazione sono stati elaborati per la Multy Dimensional Scaling (MDS), con un apposito software, il "PRIMER v5 K.R. Clarke & R.N. Gorley". Tale elaborazione permette di rappresentare ogni singola stazione come punti in uno spazio bidimensionale in cui le distanze relative sono proporzionali ai valori di similarità tra le stazioni stesse.

Negli anni precedenti avevamo individuato, tramite questo metodo, una netta differenziazione della struttura e dell'abbondanza fitoplanctonica a livello stagionale, senza tuttavia evidenziare eventuali relazioni della comunità stessa con la distanza dal refluo della Solvay.

Questa differenziazione è individuata in modo netto anche per il periodo 2007-2008, come mostra la Figura 62.

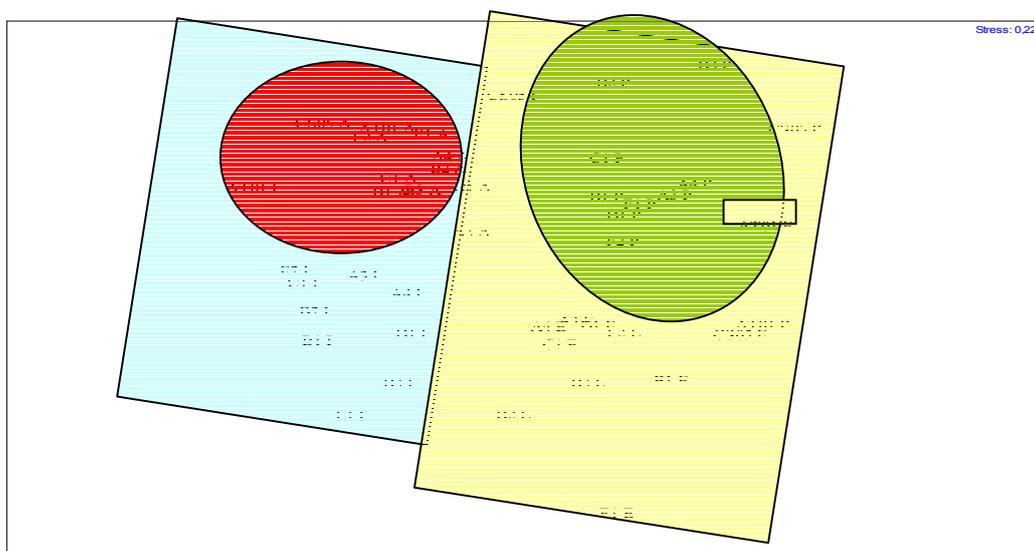


Figura 62 - Analisi multivariata MDS: 2007-2008



5.2 ZOOPLANCTON

Premessa

Rispetto alle precedenti annate, dal 2007-2008 è stata profondamente modificata la disposizione delle stazioni nell'area di monitoraggio. Così come descritto nel Capitolo 2 della presente relazione, le stazioni di campionamento del mesozooplankton sono state "raccolte" in prossimità dello scarico Solvay, portando a nove il numero di quelle con pescata verticale e eliminando le tre dedicate alle acque superficiali, in cui venivano effettuate pescate orizzontali; in questo modo le stazioni di campionamento risultano più omogenee dal punto di vista batimetrico, oscillando tutte fra i 10 e i 20 m di profondità. La nuova disposizione delle stazioni ha altresì consentito l'elaborazione dei dati con produzione di carte che descrivono le distribuzioni dei principali gruppi del mesozooplankton, in relazione alla posizione delle stazioni di prelievo, fornendo delle "istantanee" della situazione a mare al momento dell'effettuazione delle quattro campagne stagionali di campionamenti, tra la fine del 2007 e la prima metà del 2008. Per poter avere questo tipo di elaborazione è di fondamentale importanza campionare tutte le stazioni nella medesima giornata durante l'esecuzione di una campagna di monitoraggio; fortunatamente è stato possibile seguire questo criterio sempre tranne che in un caso, cioè la stazione F2 della campagna invernale del 2008, che è stata campionata con un giorno di ritardo. Inoltre, nello stesso periodo si è concluso il Monitoraggio Marino Costiero ai sensi della 979/82, per cui non sono disponibili (se non parzialmente e quindi di scarsa utilità per la discussione dei risultati) i dati relativi alle stazioni limitrofe di Antignano e Marina di Castagneto, differenza delle precedenti annate.

Per i motivi suddetti, si è preferito discutere i dati relativi alle due annate in maniera separata.

5.2.1 Zooplankton (2006-7)

Per lo studio della struttura della comunità zooplanctonica sono state individuate 7 stazioni di prelievo poste in un tratto di mare compreso tra **Punta Castiglioncello a nord e le Secche di Vada a sud**.

I campionamenti per il secondo anno di monitoraggio sono stati effettuati **dal 29 al 31 maggio 2006** (campagna primaverile), **dal 17 al 22 agosto 2006** (campagna estiva), **il 28 novembre 2006** (campagna autunnale). Considerato che l'analisi del mesozooplankton marino costiero non è prevista dal D.lgs.152/99, non è possibile confrontare i valori ottenuti con la stazione di riferimento "Punta Ala", come avviene per il fitoplancton. I dati ottenuti sono stati perciò confrontati con quelli delle stazioni più vicine ottenuti nello stesso periodo, campionate ai sensi della **Legge 979/82**, vale a dire **Antignano e Marina di Castagneto**, rispettivamente a nord e a sud dell'area indagata nel presente studio. Inoltre, l'unica stazione direttamente confrontabile con quelle di Antignano e Castagneto è la **C1 (in giallo nelle tabelle seguenti)**, ovvero, tra quelle prescelte per l'analisi dello zooplankton, la stazione più vicina alla costa e con la stessa profondità (10m circa) delle altre due. Le altre stazioni si possono raggruppare per profondità, tenendo presente che stazioni con maggiore profondità potrebbero evidenziare la presenza di ulteriori taxa di zooplankton provenienti da acque più profonde, sia per un comportamento circadiano di difesa verso i predatori, sia perché esclusivamente presenti in profondità: **A1, B4 e D3 (in azzurro nelle tabelle seguenti)** si trovano sulla batimetrica dei 30m, mentre **B3, D2 ed E1 (in celeste nelle tabelle seguenti)** si trovano in corrispondenza della batimetrica dei 20m. Su queste sette stazioni vengono eseguite delle pescate verticali. Vengono



inoltre effettuate tre pescate orizzontali, ad una profondità di circa 0,5m, in corrispondenza delle batimetriche dei 5m, dei 20m e dei 30m (denominate **Bat5m, Bat20m e Bat30m, in verde nelle tabelle seguenti**). Queste tre pescate dovrebbero consentire di evidenziare una diversificazione delle componenti dello zooplancton via via che ci si allontana dalla costa, riferite esclusivamente alle acque superficiali.

Gli organismi considerati appartengono al mesozooplancton (dimensioni convenzionalmente comprese fra 0,2 e 20 mm) e vengono pescati per mezzo di una rete standard (WP-2, Ø 57 cm, lunghezza totale 260 cm) con vuoto di maglia di 200 µm. Gli organismi vengono raccolti in bottiglie di polietilene da 1L e immediatamente fissati con 40 mL di formaldeide al 37% neutralizzata. Su tutte e sette le stazioni sono state eseguite delle pescate verticali; inoltre, vengono effettuate anche tre pescate orizzontali, a circa 0,5m di profondità, in corrispondenza delle batimetriche dei 5m, dei 20m e dei 30m. In laboratorio, prima di procedere con l'analisi, il campione viene lavato per eliminare la formalina, per evitare l'inalazione di vapori tossici da parte dell'operatore. L'analisi viene effettuata su almeno 2 aliquote prelevate dal campione originale, opportunamente diluito. L'identificazione ed il conteggio degli organismi appartenenti ai diversi taxa viene eseguito allo stereomicroscopio (max 90 x) utilizzando una capsula Petri con una griglia tracciata sul fondo per assicurare il conteggio di tutti gli individui presenti nella piastra. L'analisi tassonomica viene approfondita a livello specifico con l'ausilio di un microscopio ottico per i gruppi che di norma sono prevalenti nel plancton costiero, vale a dire per i Copepodi e per i Cladoceri (questi ultimi presenti soprattutto nel periodo estivo); per i gruppi oloplanctonici meno numerosi e per il meroplancton il livello tassonomico raggiunto è meno approfondito, data l'estrema varietà di organismi che vi appartengono. Il dato finale viene espresso in individui/m³.

5.2.1.1 Risultati

Primavera 2006

L'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame ha permesso di identificare un totale di 51 taxa di cui 32 Copepodi, 4 Cladoceri e 15 altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 13.

PRIMAVERA 2006	A1	B4	D3	B3	D2	E1	C1	Bat 5m	Bat 20m	Bat 30m	Antignano	Marina di Castagneto
Taxa Cladoceri	3	4	2	2	2	3	2	1	1	3	2	3
Taxa Copepodi	20	16	20	14	14	14	17	13	18	15	14	7
Taxa altro zooplancton	14	13	13	8	12	11	13	10	10	10	10	7
Taxa totali	37	33	35	24	28	28	32	24	29	28	26	17

Tabella 13 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame e nelle stazioni limitrofe.

Nella Tabella 14 vengono riportate le abbondanze relative ai gruppi principali dello



zooplancton, in individui per metro cubo (ind/m³).

PRIMAVERA 2006	A1	B4	D3	B3	D2	E1	C1	Bat 5m	Bat 20m	Bat 30m	Antignano	Marina di Castagneto
Cladoceri	376	382	198	70	849	153	989	65	41	771	118	1216
Copepodi	2240	2233	1164	697	1560	1201	1563	123	319	1228	625	1562
Altro zooplancton	1141	1015	936	317	757	1019	834	119	230	380	428	512
Totali	3757	3630	2298	1084	3166	2373	3386	307	590	2379	1171	3290

Tabella 14 - Abbondanza dei principali gruppi tassonomici in individui per metro cubo.

Estate 2006

L'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame ha permesso di identificare un totale di 50 taxa di cui 27 Copepodi, 5 Cladoceri e 18 altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 15.

ESTATE 2006	A1	B4	D3	B3	D2	E1	C1	Bat 5m	Bat 20m	Bat 30m	Antignano	Marina di Castagneto
Taxa Cladoceri	4	3	2	3	4	1	2	2	2	4	3	3
Taxa Copepodi	18	19	16	17	12	13	12	13	15	13	16	15
Taxa altro zooplancton	10	11	11	12	6	9	8	13	11	9	11	15
Taxa totali	32	33	29	32	22	23	22	28	28	26	30	33

Tabella 15 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame e nell'area di riferimento.

Nella Tabella 16 vengono riportate le abbondanze relative ai gruppi principali dello zooplancton, in individui per metro cubo (ind/m³).

ESTATE 2006	A1	B4	D3	B3	D2	E1	C1	Bat 5m	Bat 20m	Bat 30m	Antignano	Marina di Castagneto
Cladoceri	1668	1677	1505	1220	862	1233	798	246	394	135	3738	7105
Copepodi	1148	1023	1601	1269	805	1030	721	1462	789	767	888	1297
Altro zooplancton	1030	855	905	964	570	794	864	381	580	191	1020	1140
Totali	3846	3555	4011	3453	2237	3057	2383	2089	1763	1093	5646	9542



Tabella 16 - Abbondanza dei principali gruppi tassonomici in individui per metro cubo.

Autunno 2006

L'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame ha permesso di identificare un totale di 51 taxa di cui 32 Copepodi, 3 Cladoceri e 16 altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 17.

AUTUNNO 2006	A1	B4	D3	B3	D2	E1	C1	Bat 5m	Bat 20m	Bat 30m	Antignano	Marina di Castagneto
Taxa Cladoceri	1	3	1	3	2	1	1	1	1	1	1	1
Taxa Copepodi	18	18	21	20	23	19	16	14	19	20	17	21
Taxa altro zooplancton	8	10	12	9	8	6	7	7	11	10	9	10
Taxa totali	27	31	34	32	33	26	24	22	31	31	27	32

Tabella 17 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame e nell'area di riferimento.

Nella Tabella 18 vengono riportate le abbondanze relative ai gruppi principali dello zooplancton, in individui per metro cubo (ind./m³).

AUTUNNO 2006	A1	B4	D3	B3	D2	E1	C1	Bat 5m	Bat 20m	Bat 30m	Antignano	Marina di Castagneto
Cladoceri	8	19	5	32	19	314	8	5	7	4	4	3
Copepodi	583	994	2218	1237	2438	3078	4087	463	249	645	885	608
Altro zooplancton	89	304	468	593	522	628	392	161	140	209	145	506
Totali	680	1317	2691	1862	2979	4020	4487	629	396	858	1034	1117

Tabella 18 - Abbondanza dei principali gruppi tassonomici in individui per metro cubo.

La campagna di campionamenti primaverili evidenzia la predominanza dei Copepodi in tutte le stazioni (anche nelle due stazioni limitrofe di riferimento, Antignano a nord e Marina di Castagneto a sud). I Copepodi appaiono dominanti sia come diversità (intesa come n° di taxon) che come abbondanza (ind./m³): questo risultato conferma quanto riscontrato nel corrispondente periodo dello scorso anno, anche se con abbondanze minori. La stazione C1 risulta molto simile, nelle abbondanze, alla stazione di controllo di Marina di Castagneto, mentre come numero di taxa è più simile alla stazione di Antignano. Le differenze più marcate tra queste due stazioni e C1 riguardano in quest'ultima una maggiore presenza di copepoditi di *Clausocalanus* e di larve di Decapodi.

Nel campionamento estivo del 2006 Copepodi e Cladoceri sono presenti con abbondanze molto simili nella zona in esame. Si nota una prevalenza dei Copepodi solo nelle stazioni con



pescata orizzontale, mentre nelle stazioni di riferimento di Antignano e Marina di Castagneto sono dominanti i Cladoceri. Da rilevare l'assenza di copepodi del genere *Oncaea* nelle stazioni più vicine alla costa e in quelle con pescata orizzontale, quindi riferibili ad acque superficiali solamente, mentre è presente nelle stazioni di riferimento di Antignano e Marina di Castagneto. *Centropages typicus* è invece presente quasi esclusivamente nelle stazioni con pescata orizzontale (acque superficiali), con gradiente in aumento verso il largo. In C1 ed E1 è assente il cladocero *Evadne spinifera*, che, almeno in questo periodo, sembra prediligere gli strati superficiali più al largo (presente anche nelle due stazioni di riferimento).

Durante il campionamento autunnale 2006 i Copepodi tornano ad essere il gruppo dominante, con il picco di abbondanza massima in C1, comunque molto abbondanti nelle stazioni con minore profondità. In C1 il gruppo più abbondante, rispetto alle altre stazioni, risulta *Paracalanus copepoditi*, riferibili prevalentemente alla specie *P. parvus*, mentre mancano i copepoditi di Acartiidae, presenti nelle altre stazioni; manca anche *Clausocalanus paululus*, presente nelle altre stazioni (tranne le superficiali), comprese le due di riferimento. In C1 e Bat5m sono presenti *Isias clavipes* ed *Euterpina acutifrons*. I Cladoceri sono in netta diminuzione rispetto al precedente campionamento estivo, come del resto ci si attendeva in seguito al raffreddamento stagionale delle acque, unico dato in controtendenza la presenza di *Evadne spinifera* in E1, con 314 ind/m³. In questo periodo diventa abbondante anche la presenza di taxa di altro zooplancton, anche se numericamente non superano mai i copepodi. In particolare, risultano abbondanti le appendicolarie in tutte le stazioni, mentre i cifonauti (larve di briozoi) sono presenti solo in C1 e D2.

5.2.1.2 Conclusioni

Il piano di campionamento stagionale permette di confrontare le varie stazioni prescelte nella zona di Rosignano (sette con campionamento verticale e quindi su tutta la colonna d'acqua e tre con campionamento orizzontale, cioè solo sullo strato superficiale), in maniera tale da evidenziare differenze significative nella distribuzione dei gruppi di organismi planctonici. Inoltre è possibile un confronto diretto tra la stazione C1 e le stazioni di Antignano e Marina di Castagneto, che dovrebbe permettere di osservare eventuali differenze nella struttura della comunità zooplanctonica. Dall'inizio del programma di monitoraggio, sono stati effettuati 11 campionamenti per stazione, di seguito si riportano i risultati di un primo confronto fra i dati ottenuti.

Per quanto riguarda l'abbondanza percentuale dei tre gruppi zooplanctonici principali, vale a dire Cladoceri, Copepodi, Altro zooplancton, nelle varie stazioni di campionamento, di seguito si riportano i grafici riassuntivi (Figura 63 e Figura 64).





Figura 63 - Abbondanza percentuale di Copepodi, Cladoceri e Altro zooplancton nelle varie stazioni, comprese quelle di controllo.



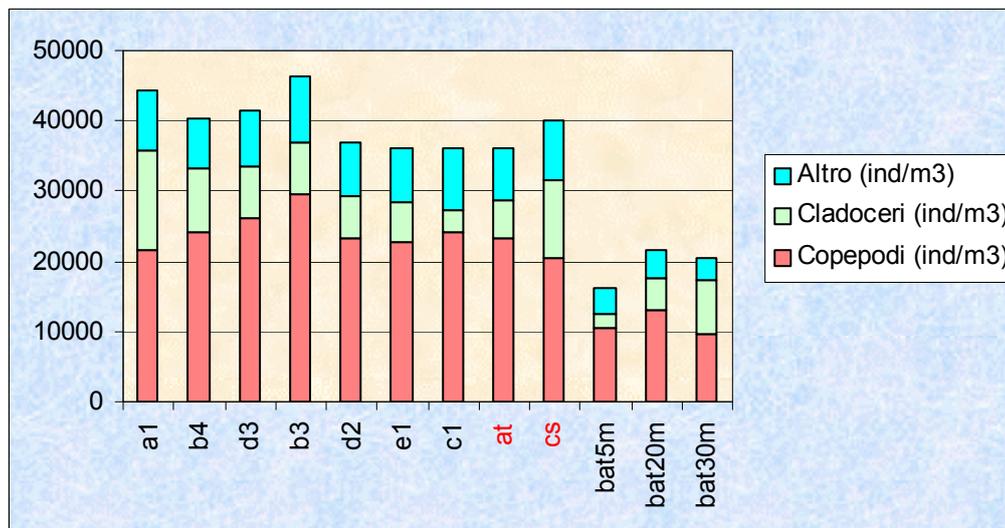


Figura 64 - Abbondanza in ind./m³ di Copepodi, Cladoceri e Altro zooplancton nelle varie stazioni, comprese quelle di controllo.

Dalla Figura 1 si può notare come in A1 e CS sia elevata la percentuale di Cladoceri, dovuto soprattutto alla abbondanza di *Penilia avirostris*. Questo Cladocero, presente in estate in acque costiere, diventa frequentemente specie dominante sul resto dello zooplancton, con picchi di abbondanza spesso molto elevati, grazie alla modalità riproduttiva partenogenetica e alla sua adattabilità a condizioni chimico-fisiche delle acque disparate (è specie eurialina ed euriterma. I campionamenti effettuati sono però ancora numericamente insufficienti per delineare un preciso ciclo annuale nelle varie stazioni (tra cinque e sette ritrovamenti per stazione su undici campionamenti complessivi). Allo stesso modo si spiegano le basse percentuali di Cladoceri per C1 e Bat5m, che rappresentano le stazioni più vicine alla costa anche se riferite la prima ad un campionamento su tutta la colonna d'acqua, la seconda solo allo strato superficiale: in questo caso è la minor abbondanza di *P. avirostris* che porta a valori percentuali più bassi. Se si usano come controllo per Bat5m le stazioni Bat20m e Bat30m, progressivamente più lontane dalla riva, si nota che *P. avirostris* ha un trend in aumento allontanandosi dalla costa: rispettivamente 1853, 4219 e 6699 ind./m³ (si tratta dello strato superficiale delle acque, la pescata è in queste stazioni orizzontale, a 0,5 m di profondità). Confrontando C1 con le stazioni di riferimento AT e CS, si può notare una certa diversità nelle abbondanze, con valori rispettivamente di 2000, 5064 e 9686 ind./m³. La vicinanza alla costa sembra non favorire la crescita numerica di *P. avirostris*. In Figura 64 sono riportati i valori di abbondanza dei tre gruppi zooplanctonici principali nelle varie stazioni.

Non si notano invece differenze evidenti sia nella frequenza che nella abbondanza delle specie di Copepodi e di Altro zooplancton: le abbondanze delle specie con presenze significative sono dello stesso ordine di grandezza.

In Figura 65 sono riportati i valori dell'indice di Shannon-Wiener per la diversità specifica relativi alle stazioni C1, AT e CS e alle stazioni con campioni raccolti nello strato superficiale delle acque con pescata orizzontale. Si tratta di un parametro indicatore del grado di complessità delle biocenosi studiate, che prescinde, però, dalle caratteristiche e dalle esigenze delle singole specie che le compongono. L'indice di diversità specifica risulta compreso tra 0 e, teoricamente, + ∞ e tiene conto sia del numero di specie presenti che del modo in cui gli individui sono distribuiti fra le diverse specie. Maggiore è il valore dell'indice, maggiore è la



biodiversità presente sul luogo di campionamento; valori di 3,5 sono da ritenersi piuttosto elevati.

Nel primo grafico si nota come il valore dell'indice sia quasi sempre superiore a 2 fino al 2006, con andamenti del tutto simili fra C1 e stazioni di riferimento, mentre nel 2006 si nota prima una diminuzione seguita da una ripresa nelle stazioni di riferimento, mentre l'esatto contrario avviene in C1, dove l'indice prima aumenta e poi diminuisce di quasi un punto in autunno. Il grafico riferito alle stazioni con pescata orizzontale, posizionate a distanza crescente dalla costa, presenta andamenti molto simili fra le tre stazioni, con valori quasi sempre superiori a due e che mantengono andamento molto simile anche per il 2006. Occorrerà seguire l'andamento del valore di H' in futuro, con la prosecuzione dell'attività di monitoraggio, per poter evidenziare eventuali discrepanze tra i valori di C1 e quelli delle stazioni di riferimento.

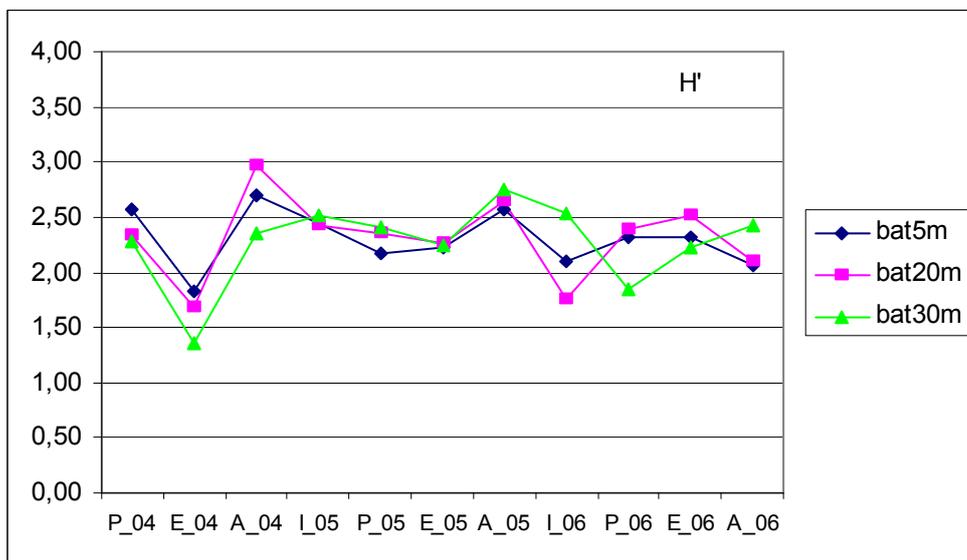
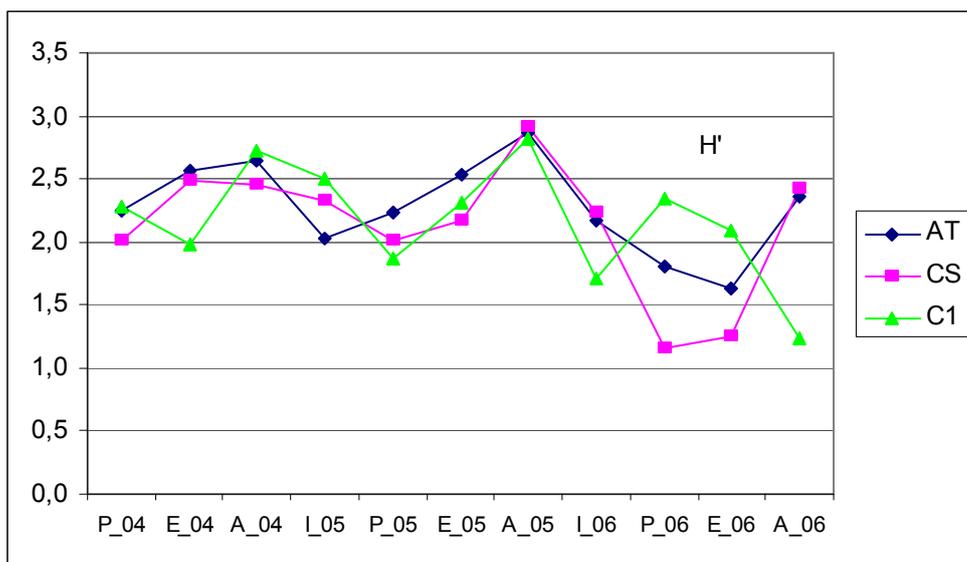


Figura 65 - Indice di diversità specifica di Shannon-Wiener: in alto, confronto tra C1 e le stazioni di riferimento, in basso confronto fra le stazioni a pescata orizzontale. In ordinata è riportato il valore dell'indice, in ascissa il periodo di campionamento (P=primavera, E=estate, A=autunno, I=inverno)



Ad oggi sono disponibili tre annate di campionamento, vale a dire 11 campionamenti per stazione. Per quanto sia possibile paragonare stagioni corrispondenti di annate successive, il confronto risulta comunque difficile, data l'estrema variabilità della componente in esame. Non è ancora possibile definire cicli stagionali affidabili per i vari taxa, mentre si possono osservare differenze nella distribuzione degli organismi in studio nelle singole campagne di campionamento. Con il proseguimento dei campionamenti, si dovrebbe poter arrivare ad un confronto tra i cicli stagionali degli organismi planctonici riscontrati nella zona di Rosignano con quelli, già parzialmente noti, di stazioni limitrofe campionate oramai da diversi anni con frequenza quindicinale.

5.2.2 Zooplancton (2007-8)

Per lo studio della struttura della comunità zooplanctonica, a partire dal settembre 2007, sono state individuate 9 stazioni di prelievo poste in un tratto di mare compreso tra **Punta Castiglioncello a nord e le Secche di Vada a sud**. I campionamenti per il quarto anno di monitoraggio sono stati effettuati **il 5 settembre 2007** (campagna estiva), **il 29 novembre 2007** (campagna autunnale), **dal 25 al 26 febbraio 2008** (campagna invernale) e **il 24 aprile 2008** (campagna primaverile).

Gli organismi considerati appartengono al mesozooplancton (dimensioni convenzionalmente comprese fra 0,2 e 20 mm) e vengono pescati per mezzo di una rete standard (WP-2, Ø 57 cm, lunghezza totale 260 cm) con vuoto di maglia di 200 µm. Gli organismi vengono raccolti in bottiglie di polietilene da 1L e immediatamente fissati con 40 mL di formaldeide al 37% neutralizzata. Su tutte e sette le stazioni sono state eseguite delle pesche verticali. In laboratorio, prima di procedere con l'analisi, il campione viene lavato per eliminare la formalina, per evitare l'inalazione di vapori tossici da parte dell'operatore. L'analisi viene effettuata su almeno 2 aliquote prelevate dal campione originale, opportunamente diluito. L'identificazione ed il conteggio degli organismi appartenenti ai diversi taxa viene eseguito allo stereomicroscopio (max 90 x) utilizzando una capsula Petri con una griglia tracciata sul fondo per assicurare il conteggio di tutti gli individui presenti nella piastra. L'analisi tassonomica viene approfondita a livello specifico con l'ausilio di un microscopio ottico per i gruppi che di norma sono prevalenti nel plancton costiero, vale a dire per i Copepodi e per i Cladoceri (questi ultimi presenti soprattutto nel periodo estivo); per i gruppi oloplanctonici meno numerosi e per il meroplancton il livello tassonomico raggiunto è meno approfondito, data l'estrema varietà di organismi che vi appartengono. Il dato finale viene espresso in individui/m³.



5.2.2.1 Risultati

Estate 2007

L'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame ha permesso di identificare un totale di 69 taxa di cui 44 Copepodi, 4 Cladoceri e 21 Altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 19.

ESTATE 2007	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Taxa Cladoceri	3	4	4	3	1	3	2	1	2
Taxa Copepodi	27	35	34	30	23	27	19	18	27
Taxa altro zooplancton	11	14	13	11	14	13	7	12	10
Taxa totali	41	53	51	44	38	43	28	31	39

Tabella 19 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame.

Nella Tabella 20 vengono riportate le abbondanze relative ai gruppi principali dello zooplancton, in individui per metro cubo (ind/m³).

ESTATE 2007	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Cladoceri	113	177	141	139	125	251	51	18	77
Copepodi	2137	1500	2760	984	2089	1233	1400	460	1354
Altro Zooplancton	347	290	449	128	383	302	221	113	268
Totale	2597	1967	3350	1251	2597	1786	1672	591	1699

Tabella 20 - Abbondanza dei principali gruppi tassonomici in individui per metro cubo.

Si può osservare come la maggiore diversità (maggior numero di taxa differenti) sia presente nelle stazioni A4 e B2, stazioni prospicienti lo scarico ma relativamente lontane dalla costa, mentre i valori minimi di diversità si registrano nelle stazioni D1 e F1, situate rispettivamente a sud e a nord dello scarico, più vicine delle precedenti alla linea di costa. Le altre stazioni, comprese quelle più vicine allo scarico, registrano valori intermedi. Le stazioni A3 e C1, più vicine allo scarico, presentano valori molto simili e piuttosto elevati riguardo alle abbondanze di Cladoceri, Copepodi e Altro zooplancton. In Figura 66 sono confrontate l'abbondanza del mesozooplancton e la concentrazione di solidi sospesi; anche se non perfettamente sovrapponibili, sembrerebbe che i valori minimi di zooplancton si trovino in prossimità dei valori minimi dei solidi sospesi. Le specie di Copepodi più abbondanti sono *Paracalanus parvus* e *Acartia clausi*, con distribuzione delle abbondanze sovrapponibile a quella dei Copepodi *in toto*. Tra i Copepodi più abbondanti, l'unica specie che presenta una distribuzione delle abbondanze differente è *Temora stylifera* (Figura 67), la cui abbondanza aumenta allontanandosi dalla costa su tutto il tratto in esame, e presentando così una distribuzione più simile a quella dei Cladoceri.



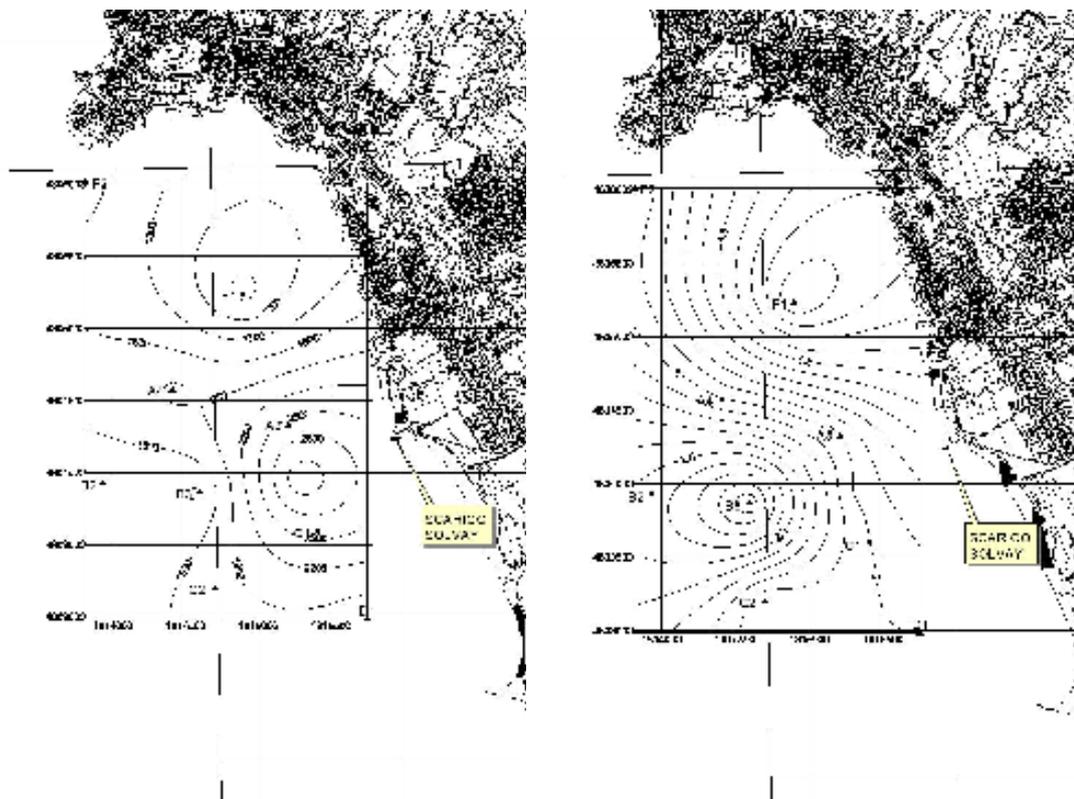


Figura 66 - Campagna estiva 2007: distribuzione del Mesozooplancton (ind./m³, a sinistra) e Solidi sospesi (mg/L, a destra)

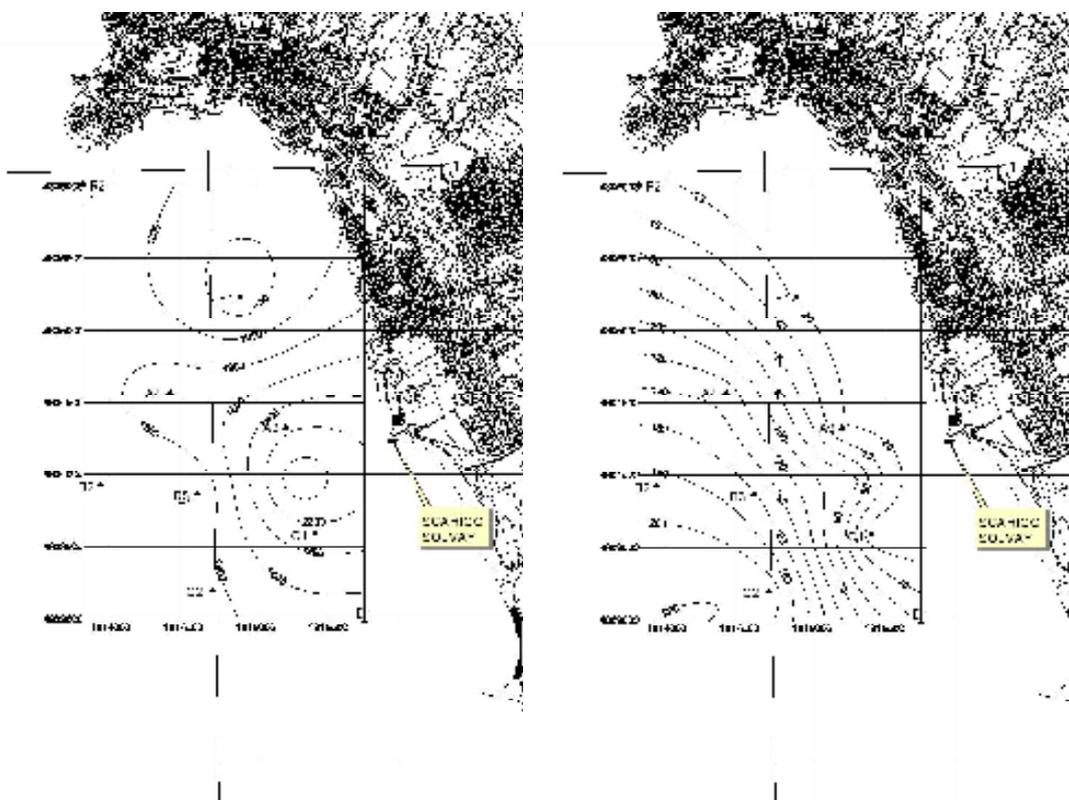


Figura 67 - Campagna estiva 2007: distribuzione dei Copepodi (ind./m³, a sinistra) e Temora stylifera (ind./m³, a destra)

Per quanto riguarda i Cladoceri (Figura 68), questa è l'unica campagna di campionamento in cui si abbiano dati elaborabili: la loro presenza è infatti significativa solo nel periodo dell'anno in cui le acque presentano temperature sufficientemente elevate, e cioè dalla tarda primavera all'inizio dell'autunno. La specie più abbondante è *Penilia avirostris*, con densità in aumento allontanandosi dalla costa, lungo tutta l'area in esame. Per l'Altro zooplancton (Figura 68), i taxa più rilevanti sono stati le Appendicolarie, le larve di Gasteropodi, i Sifonofori e i Chetognati.

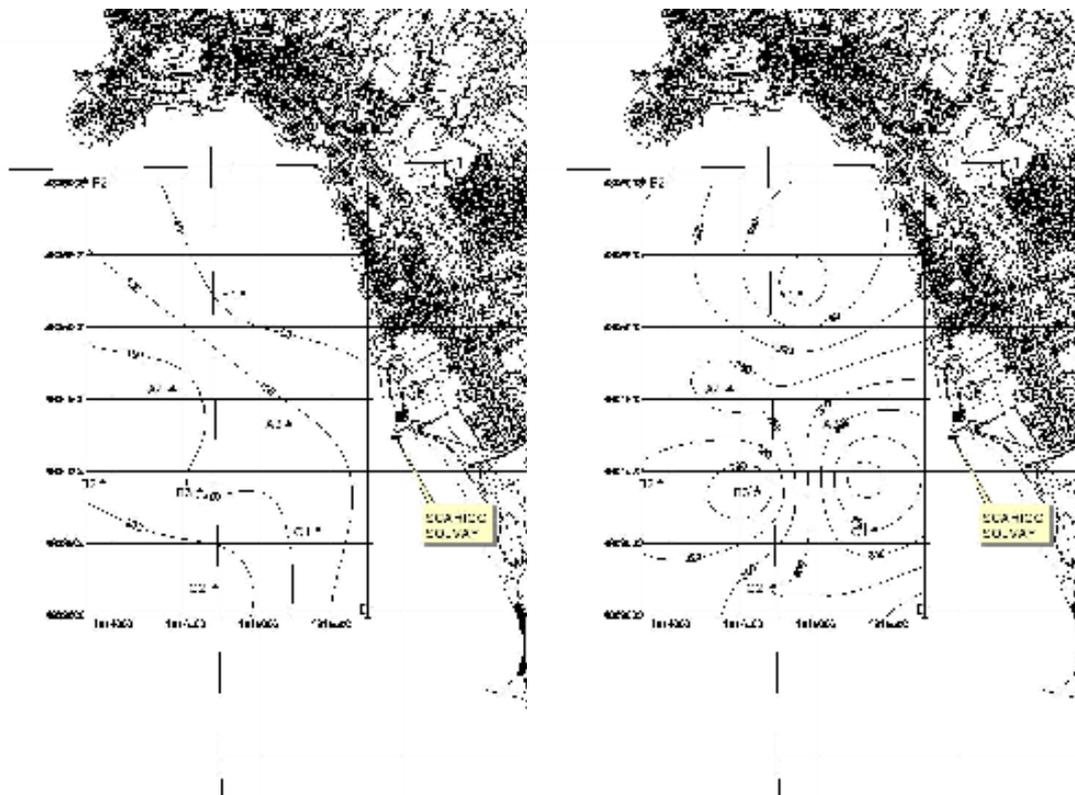


Figura 68 - Campagna estiva 2007: distribuzione dei Cladoceri (ind./m³, a sinistra) e dell'Altro zooplancton (ind./m³, a destra)

Autunno 2007

L'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame ha permesso di identificare un totale di 72 taxa di cui 49 Copepodi, 2 Cladoceri e 21 Altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 21.

AUTUNNO 2007	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Taxa Cladoceri	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Taxa Copepodi	25	29	30	38	31	31	29	28	33
Taxa altro zooplancton	13	16	13	14	15	14	12	14	15
Taxa totali	39	46	43	52	46	45	41	42	48



Tabella 21 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame.

Nella Tabella 22 vengono riportate le abbondanze relative ai gruppi principali dello zooplancton, in individui per metro cubo (ind./m³).

AUTUNNO 2007	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Cladoceri	4	4	0	0	0	0	0	0	0
Copepodi	1617	2455	870	1507	1728	3969	2024	4418	3265
Altro Zooplancton	388	424	185	271	238	675	227	531	473
Totale	2009	2883	1055	1778	1966	4644	2251	4949	3738

Tabella 22 - Abbondanza dei principali gruppi tassonomici in individui per metro cubo.

Nel campionamento autunnale, non si notano sostanziali differenze per quanto riguarda il numero di taxa rilevati nelle singole stazioni: si può vedere il drastico calo dei Cladoceri mentre i Copepodi rimangono il gruppo più abbondante e diversificato. Le densità di mesozooplancton raggiungono valori più elevati nelle stazioni F1, F2 e C2, seguite da A4 e D1: valori inferiori si rilevano nelle stazioni situate di fronte allo scarico, con il minimo di densità registrato presso la stazione B2. Non è stato possibile confrontare i dati della distribuzione del mesozooplancton con le concentrazioni di solidi sospesi perché i rispettivi campionamenti sono stati effettuati in giornate diverse.

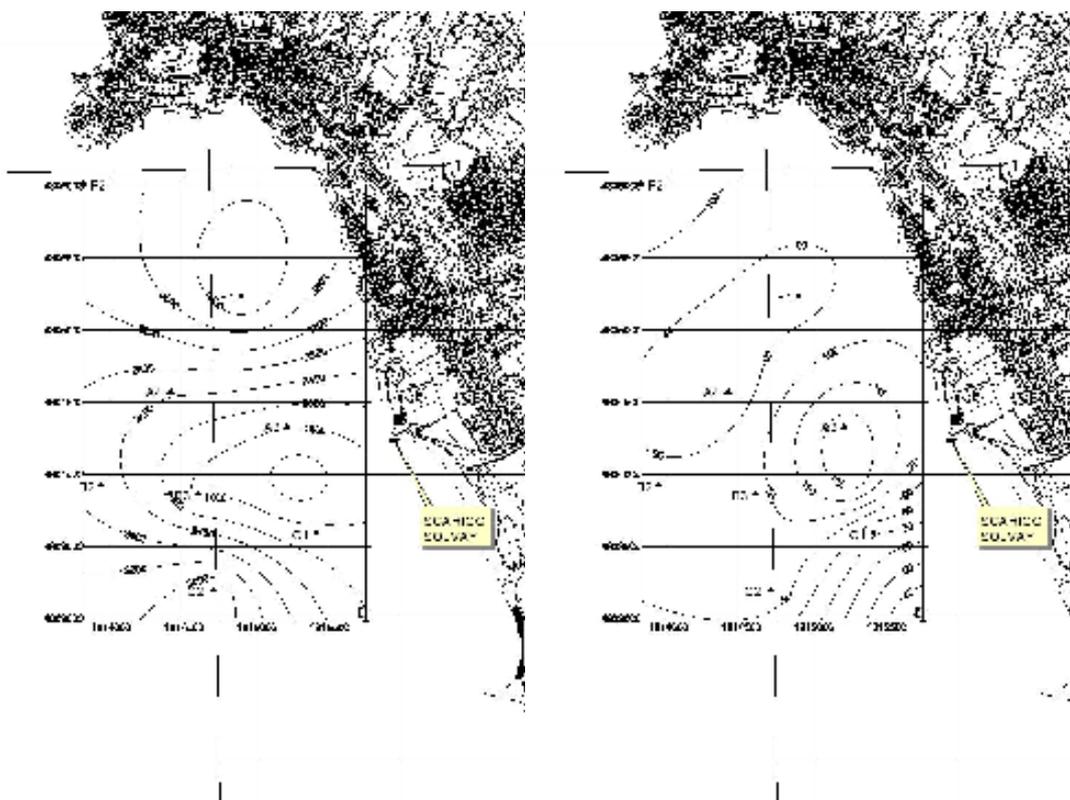


Figura 69 - Campagna autunnale 2007: distribuzione dei Copepodi (ind./m³, a sinistra) e *Farranula* spp. (ind./m³, a destra)

Copepodi ed Altro zooplancton seguono distribuzioni simili, sovrapponibili a quella del mesozooplancton totale. Tra i Copepodi i taxa più abbondanti risultano essere i generi

Clausocalanus, *Paracalanus*, *Farranula* e *Temora* (con la specie *T.stylifera*); a differenza degli altri, *Farranula* presenta una distribuzione con valori massimi nell'area a ridosso dello scarico Solvay (Figura 69).

I taxa prevalenti dell'Altro zooplancton sono risultati Pteropodi, Appendicolarie, Chetognati, Dolioli e larve di Gasteropodi.

Inverno 2008

L'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame ha permesso di identificare un totale di 66 taxa di cui 47 Copepodi, 1 Cladocero e 18 Altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 23.

INVERNO 2008	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Taxa Cladoceri	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Taxa Copepodi	37	35	18	34	31	36	30	31	32
Taxa altro zooplancton	11	13	6	13	11	13	12	12	13
Taxa totali	48	48	24	47	42	49	42	43	46

Tabella 23 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame.

Nella Tabella 24 vengono riportate le abbondanze relative ai gruppi principali dello zooplancton, in individui per metro cubo (ind/m³).

INVERNO 2008	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Cladoceri	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Copepodi	1354	2246	283	2067	1204	2427	1301	3400	1358
Altro zooplancton	204	439	82	367	214	415	319	553	233
Totale	1558	2685	365	2434	1418	2842	1620	3953	1593

Tabella 24 - Abbondanza dei principali gruppi tassonomici in individui per metro cubo.

Nella stazione B2 si sono registrati valori minimi sia per quanto riguarda la densità che per le abbondanze. F1 è stata la stazione con la maggiore densità di mesozooplancton, con le stazioni A3, C1, D1 e F2 molto simili in abbondanza e composizione. Nelle stazioni A3, A4, B3, C2 e F2 si è riscontrata la maggiore diversità. La distribuzione spaziale del mesozooplancton risulta abbastanza simile a quella della precedente campagna, e presenta i valori massimi in prossimità delle zone dove risulta minima la concentrazione di solidi sospesi (Figura 70). I Copepodi sono ancora il gruppo con il maggior numero di taxa rilevati, anche se con densità in diminuzione; i più abbondanti sono i generi *Clausocalanus*, *Paracalanus* e *Oithona* (con le specie *O. similis* e *O. nana*), e la specie *Isias clavipes*. Come prevedibile, sono pressoché assenti i Cladoceri. Tra l'Altro zooplancton, i taxa più abbondanti sono ancora le Appendicolarie e le larve di Gasteropodi.



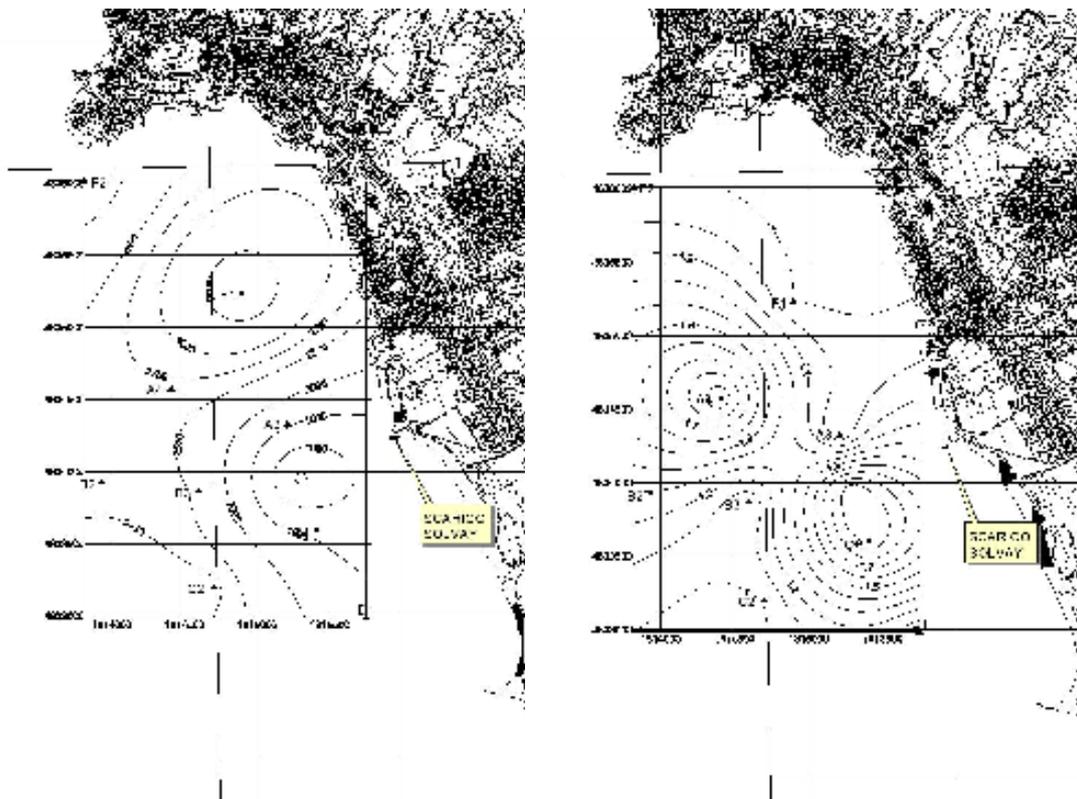


Figura 70 - Campagna invernale 2008: distribuzione del Mesozooplancton (ind./m³, a sinistra) e Solidi sospesi (mg/L, a destra)

Primavera 2008

L'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame ha permesso di identificare un totale di 65 taxa di cui 42 Copepodi, 1 Cladocero e 22 Altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 25.

PRIMAVERA 2008	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Taxa Cladoceri	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Taxa Copepodi	22	27	32	25	23	31	29	26	28
Taxa altro zooplancton	12	15	14	12	11	15	13	11	11
Taxa totali	34	42	46	37	34	46	42	37	39

Tabella 25 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame.



Nella Tabella 26 vengono riportate le abbondanze relative ai gruppi principali dello zooplancton, in individui per metro cubo (ind/m³).

PRIMAVERA 2008	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Cladoceri	0	0	0	0	0	4	0	0	0
Copepodi	772	6306	1717	4517	585	6843	976	4808	3907
Altro zooplancton	228	468	293	492	156	781	155	477	308
Totale	1000	6774	2010	5009	741	7628	1131	5285	4215

Tabella 26 - Abbondanza dei principali gruppi tassonomici in individui per metro cubo.

Nelle stazioni B2 e C2 è stata riscontrata la diversità maggiore, comunque con valori abbastanza simili per tutte le stazioni. Per quanto riguarda le abbondanze, i valori minimi sono stati registrati nelle stazioni più vicine allo scarico, vale a dire A3, C1 e D1. La distribuzione spaziale del mesozooplancton risulta differente dalle precedenti campagne, mostrando un aumento procedendo dalla linea di costa verso il largo, su tutta l'area in esame, mentre completamente differente è la distribuzione dei valori di concentrazione dei solidi sospesi, con i valori massimi in C1 e C2 (Figura 71). Ancora praticamente assenti i Cladoceri, tra i Copepodi il genere *Centropages* è il più abbondante in tutte le stazioni, presentando i propri valori limite nelle stazioni A3 C1 e D1; a seguire *Paracalanus* (con la specie *P. parvus*), *Oithona* (con *O. similis* e *O. nana*), *Clausocalanus* e *Acartia* (con *A. clausi*). Tra i taxa dell'Altro zooplancton, le più abbondanti sono state le Salpe, in particolare nelle tre stazioni C2, B2 e B3. Poi, in ordine di abbondanza, i Sifonofori, le Appendicularie (soprattutto nelle stazioni C2, B3 e A4) e le larve di Molluschi, sia Gasteropodi che Bivalvi.

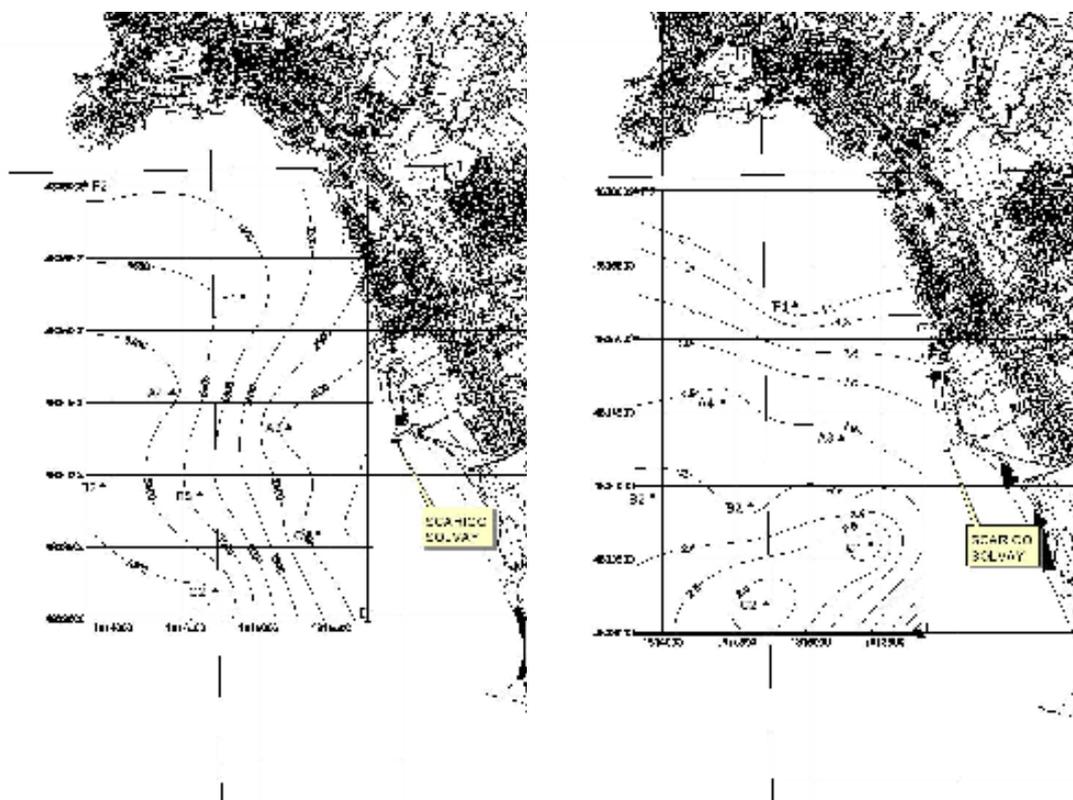


Figura 71 - Campagna primaverile 2008: distribuzione del Mesozooplancton (ind./m³, a sinistra) e Solidi sospesi (mg/L, a destra)

5.2.3 Conclusioni

Esaminando i dati raccolti nell'ultima annata di campionamenti, si possono descrivere in maniera approssimata le fluttuazioni stagionali dei vari taxa che compongono il mesozooplancton: infatti, sono disponibili solo quattro campagne di campionamento, e ciò non consente di elaborare curve che descrivano con precisione le fluttuazioni durante tutto l'arco dell'anno. Si notano comunque delle fluttuazioni che sono del tutto in linea con quanto rilevato in precedenza con lo svolgimento del Programma di Monitoraggio Marino Costiero ai sensi della Legge 979/82. I Cladoceri sono presenti quasi esclusivamente durante la stagione calda, particolarmente con *Penilia avirostris*, la specie più abbondante, che predilige acque calde ricche di nutrienti. Per i Copepodi, i taxa più frequenti e abbondanti sono *Paracalanus* (soprattutto con *P. parvus*), *Acartia* (con *A. clausi*), *Clausocalanus* (soprattutto nei mesi meno caldi con varie specie, fra le quali *C. furcatus*) e *Oithona* (con varie specie, tra le quali *O. nana*, *O. similis* e *O. plumifera*). *Paracalanus* e *Acartia* sono generi che prediligono acque costiere. Stagionalmente possono diventare abbondanti *Centropages* (specialmente in primavera con *C. typicus* o in estate con *C. ponticus*), *Temora stylifera* soprattutto in autunno. Nell'Altro zooplancton sono presenti le larve di molti organismi bentonici (Molluschi, Echinodermi, Policheti), Appendicolarie, Idromeduse, Sifonofori e Chetognati.

In Figura 72 sono riportati i valori dell'indice di Shannon-Wiener per la diversità specifica relativi a tutte le stazioni dell'area in esame per l'annata 2007-8. Si tratta di un parametro indicatore del grado di complessità delle biocenosi studiate, che prescinde, però, dalle caratteristiche e dalle esigenze delle singole specie che le compongono. L'indice di diversità specifica risulta compreso tra 0 e, teoricamente, $+\infty$ e tiene conto sia del numero di specie presenti che del modo in cui gli individui sono distribuiti fra le diverse specie. Maggiore è il valore dell'indice, maggiore è la biodiversità presente sul luogo di campionamento; valori di 3,5 sono da ritenersi piuttosto elevati.



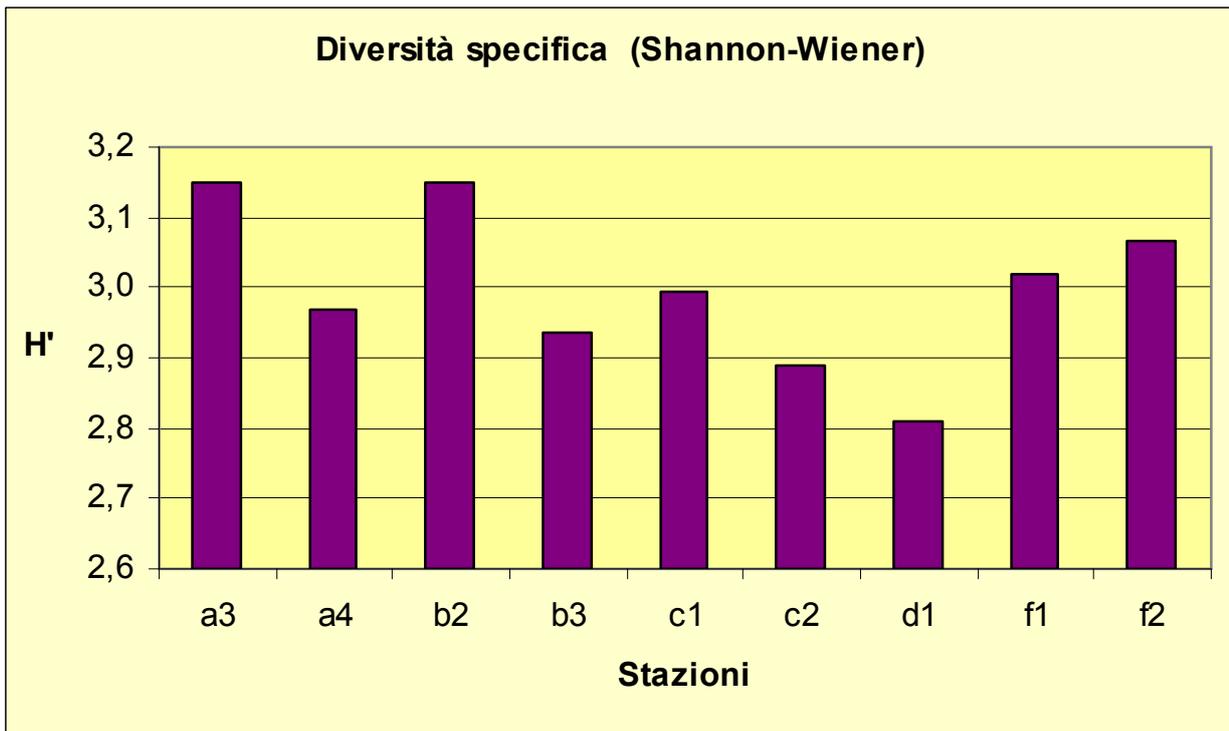


Figura 72 - Valore dell'indice di diversità specifica (H') per l'anno 2007-8

Si può notare come i valori di H' siano molto simili per tutte le stazioni, oscillando da 2,8 a 3,15: il valore più basso è nella stazione D1, che si trova a sud dello scarico Solvay, mentre i valori più elevati si registrano in A3 e A4, più o meno allineate verso ovest con lo scarico.

In Figura 73 è riportata la variazione della diversità H' delle varie stazioni nelle quattro stagioni di campionamento.

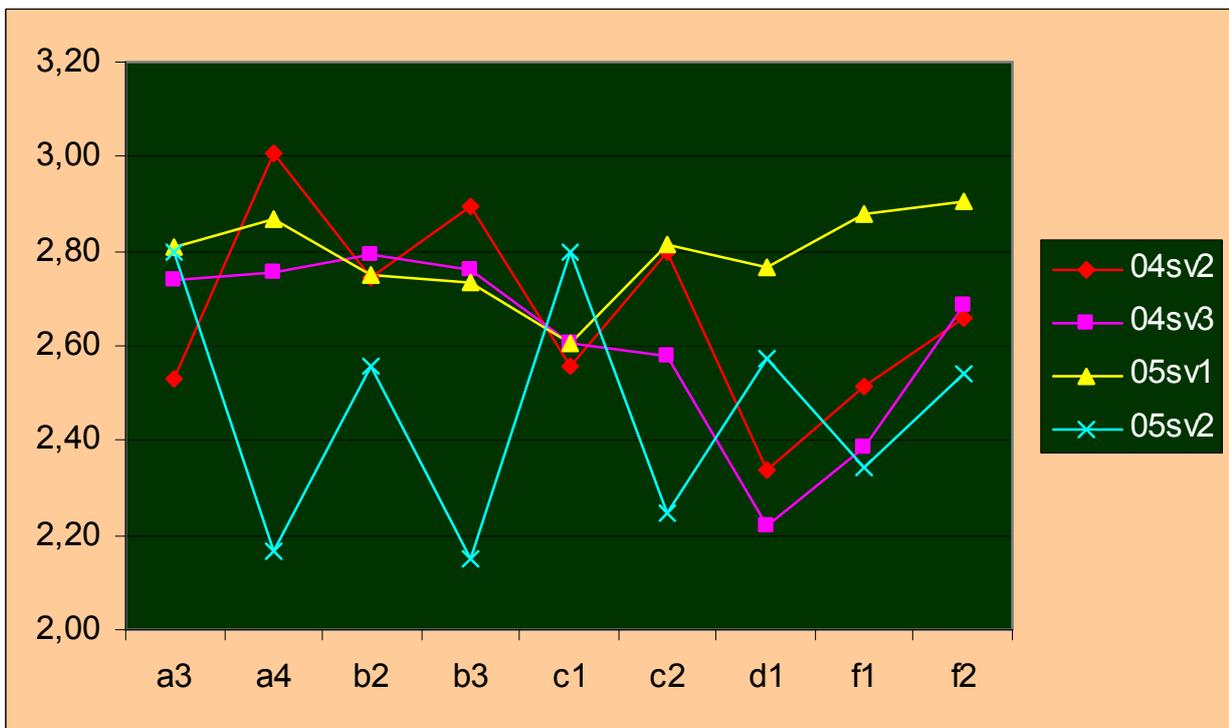


Figura 73 - Indice di diversità H' delle varie stazioni nelle quattro campagne di prelievo del 2007-8.

La nuova disposizione delle stazioni di campionamento permette una migliore elaborazione dei dati, soprattutto dal punto di vista grafico. D'altro canto, quattro campionamenti all'anno forniscono altrettante "istantanee" della distribuzione dello zooplancton nell'area prospiciente lo scarico. Per una matrice così variabile, anche nell'arco di una stessa giornata, e che si sposta passivamente con le masse d'acqua, questa frequenza di campionamento non è sufficiente per ottenere delle correlazioni affidabili.

Sarebbe perciò auspicabile, per una migliore comprensione delle dinamiche in relazione alle caratteristiche chimico-fisiche delle acque, portare almeno a mensili le frequenze di campionamento .



6 MONITORAGGIO BENTHOS

6.1 MACROZOOBENTHOS

Tabella 27 - Localizzazione stazioni di prelievo, profondità e distanza dalla costa

Codice	Coordinate (WGS84)								Prof.	Dist.
	Lat.				Long.					
A1	43°	23'	626	N	010°	23'	595	E	27	3000
B3	43°	22'	728	N	010°	24'	858	E	19	1700
B4	43°	22'	710	N	010°	23'	878	E	27	3000
D3	43°	21'	025	N	010°	24'	339	E	30	3000

Data di effettuazione della campagna di campionamento:

Campagna annuale eseguita: **07 novembre 2007**

I campionamenti sono stati effettuati nelle 4 stazioni di prelievo A1, B3, B4 e D3.

Le stazioni oggetto di studio sono situate nella fascia batimetrica dei 20 m (B3) e dei 30 m (A1, B4, D3) (Tabella 27).

Il prelievo è stato effettuato mediante una benna Van Veen, avente superficie di presa di circa 0,1 m²; per ogni stazione di campionamento sono state effettuate 3 repliche.

I campioni prelevati sono stati lavati con acqua di mare e contemporaneamente vagliati attraverso setacci con luce delle maglie di 0,5 mm; la frazione trattenuta è stata fissata in formaldeide tamponata al 5% in acqua di mare.

In laboratorio i campioni sono stati lavati con acqua corrente, per eliminare la formalina, su setacci con maglia inferiore a quella utilizzata in campo.

Il materiale è stato smistato allo stereomicroscopio e la macrofauna è stata classificata, ove possibile, fino al livello di specie e conteggiata.

Per la classificazione dei Policheti, sono stati utilizzati i testi di Fauvel (1923, 1927); Fauchald (1977); Day (1967) e Campoy (1982) e le chiavi dicotomiche per la determinazione delle specie ricavate dai contributi al censimento dei Policheti italiani (Castelli, 1987, 1989, 1990; Castelli & Valentini, 1995; Cantone, 1989, 1996; Giangrande, 1989; Lardicci, 1989; Sordino, 1989; Gravina & Somaschini, 1990; Mollica, 1995). Per la classificazione dei Molluschi sono stati utilizzati i testi di Nordsieck (1968), Parenzan (1970, 1974, 1976), Poppe & Goto (1991, 1993, 2000) e Tebble (1976). Per gli Echinodermi è stato utilizzato il testo di Tortonese (1965), per i Crostacei i testi di Naylor (1972), Ruffo (1982, 1989, 1993), Falciai & Minervini (1993) e Riedl (1991).

Per la nomenclatura specifica si è fatto riferimento ai fascicoli della "*Checklist delle specie della fauna italiana*" relativi alla fauna bentonica marina (Minelli et al., 1995).

Il complesso della macrofauna è stato suddiviso con il criterio bionomico secondo i gruppi ecologici indicati da Pérès & Picard (1964) (Tabella 28). Sostanzialmente ogni specie di cui si conosce sufficientemente l'ecologia è assegnata ad una biocenosi-tipo fra quelle definite da



questi autori, inoltre le specie sono classificate, secondo le loro preferenze ecologiche per il substrato, secondo l'intensità del legame con il substrato stesso e secondo il carattere più o meno esclusivo della loro appartenenza alla biocenosi-tipo.

La fauna è stata poi suddivisa, secondo le proposizioni di Fauchald & Jumars (1979) ed i lavori di Gambi & Giangrande (1985) e Bianchi & Morri (1985) nei quattro seguenti gruppi "trofico-ecologici":

- Detritivori superficiali e subsuperficiali (d.s.)
- Scavatori o burrowers (burr.)
- Carnivori ed onnivori (c.o.)
- Filtratori (filt.)

Al fine di cogliere chiaramente e di illustrare esplicitamente le caratteristiche fondamentali della struttura trofica, questa suddivisione piuttosto semplice è stata preferita ad altre più fini poiché il livello di imprecisione aumenterebbe in maniera proporzionale col procedere in ulteriori distinzioni.

Tabella 28 - Quadro riassuntivo dei principali termini usati in bionomia bentonica marina e relative abbreviazioni.

BIOCENOSI-TIPO	
Denominazione	Tipo di ambiente
SFBC	Sabbie fini ben calibrate
SVMC	Sabbie fangose superficiali di moda calma
SGBV	Sabbie grossolane e ghiaie fini rimosse dalle onde
SGCF	Sabbie grossolane e ghiaie fini sotto l'influenza di correnti di fondo
SRPV	Sabbie relativamente protette dal moto ondoso
SFS	Sabbie fini superficiali
IETP	Invertebrati di acque molto inquinate
VTC	Fanghi terrigeni costieri
DC	Detritico costiero
DL	Detritico del largo
DE	Detritico infangato
C	Coralligeno
MI	Fondi mobili instabili
VB	Fanghi batiali
AP	Alghe fotofile
HP	Praterie di Posidonia
PREFERENZA PER IL SUBSTRATO	
Denominazione	Tipo di preferenza
Lre	Specie a larga ripartizione ecologica, su substrati sia duri che molli
Glar	Specie glareicole
Sab	Specie sabulicole
Lim	Specie limicole
Minut	Specie minuticole, legate sia a sabbia fine che a fango
Mixt	Specie misticole, tipiche di fondi eterometrici
Mo	Specie indicatrici di elevata presenza di sostanza organica
Sd	Specie di fondo duro
Sm	Specie di fondo molle
Int	Specie interstiziale
Infr	Infralitorale
Circ	Circalitorale



Successivamente è stata elaborata la matrice quantitativa dei dati su cui calcolare, per ogni stazione, i seguenti parametri strutturali della comunità:

- numero di specie;
- numero di individui;
- indice di diversità specifica (Shannon & Weaver, 1949);
- indice di ricchezza specifica (Margalef, 1958);
- indice di equiripartizione o "evenness" (Pielou, 1966);
- indice di dominanza (Simpson, 1949).

Si tratta di parametri indicatori del grado di complessità delle biocenosi studiate, che prescindono, però, dalle caratteristiche e dalle esigenze delle singole specie che le compongono.

6.1.1 Risultati

Lo studio delle comunità macrozoobentoniche effettuato durante il quarto anno di attività, nelle 4 stazioni di prelievo, ha permesso di identificare 176 individui appartenenti a 26 specie diverse di Policheti, Molluschi, Isopodi, Decapodi, Anisopodi, Anfipodi, Echinodermi e Sipunculidi (Figura 74).

Da sottolineare che nella stazione B4 è stata registrata la sola presenza di specie macrozoobentoniche appartenenti ai taxa dei Molluschi e dei Decapodi.

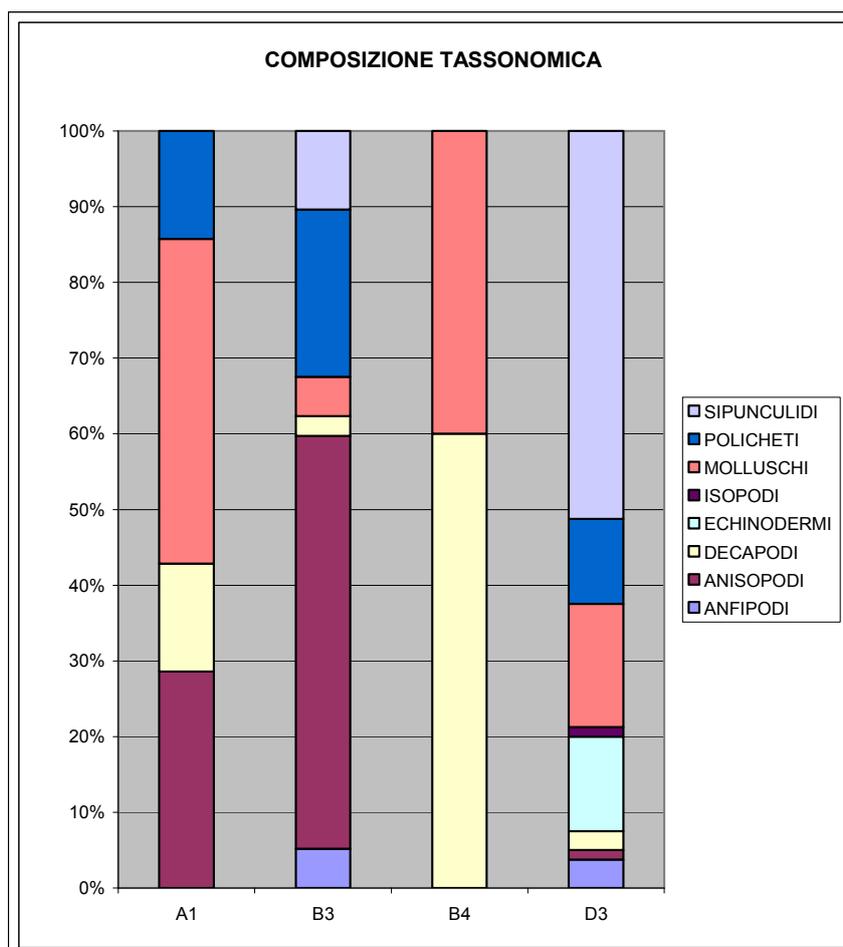


Figura 74 - Composizione tassonomica (n° individui) della comunità nelle 4 stazioni monitorate durante il quarto anno di attività.



Analizzando la totalità degli individui rinvenuti nella campagna annuale 2007, i taxa maggiormente rappresentati sono quelli dei Sipunculidi (27%) e degli Anisopodi (27%), seguono i Policheti con il 16%, i Molluschi con il 14%, gli Echinodermi con il 6%, i Decapodi con il 5%, gli Anfipodi con il 4% e gli Isopodi con il 1% (Figura 75).

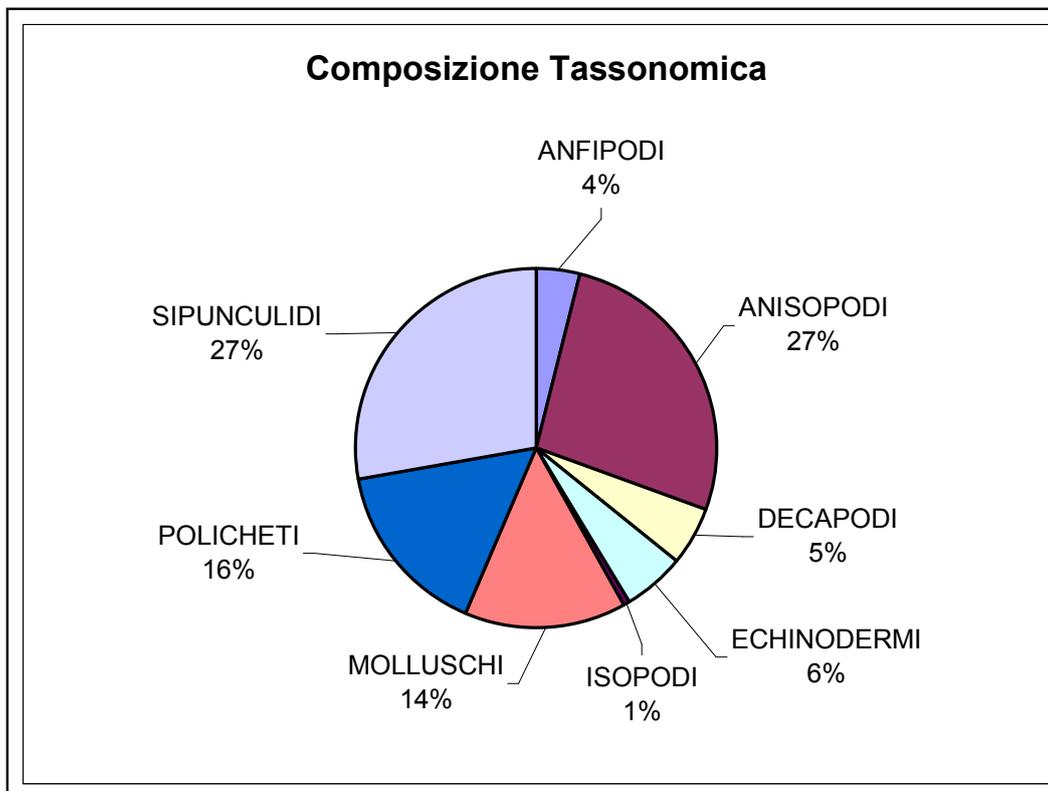


Figura 75 - Composizione tassonomica (n° individui) della comunità durante il quarto anno di attività.

Analizzando il complesso della macrofauna suddiviso con il criterio bionomico secondo i gruppi ecologici indicati da Pérès & Picard (1964), la biocenosi dei Fanghi Terrigeni Costieri (VTC) è rappresentata da 8 specie caratteristiche di Molluschi (*Abra nitida*, *Turritella communis*), di Policheti (*Ampharete acutifrons*, *Goniada maculata*, *Magelona alleni*), di Decapodi (*Goneplax rhomboides*, *Jaxea nocturna*) e di Echinodermi (*Amphiura filiformis*).

La biocenosi del Detritico Costiero (DC) è rappresentata da 4 specie caratteristiche di Molluschi (*Laevicardium oblungum*), di Policheti (*Ditrupa arietina*, *Myriochele oculata*) e di Echinodermi (*Echinocyamus pusillus*).

La biocenosi del Detritico Infangato (DE) è rappresentata da 2 specie caratteristiche di Policheti (*Glycera rouxii*, *Nephtys incisa*).

Tali specie sono accompagnate da elementi misticoli (*Dentalium inaequicostatum*) tipici di fondi eterometrici, da elementi minuticoli (*Apseudes latreillii*) legati sia a sabbia fine che a fango, da elementi indicatori di presenza di sostanza organica (*Myrtea spinifera*) e da elementi a larga ripartizione ecologica (*Aspidosiphon muelleri*).

L'analisi dei gruppi trofico-ecologici evidenzia (Figura 76) una comunità caratterizzata dai carnivori-onnivori (53%) e dai detritivori superficiali (33%), risulta comunque significativa la presenza dei filtratori (14%).



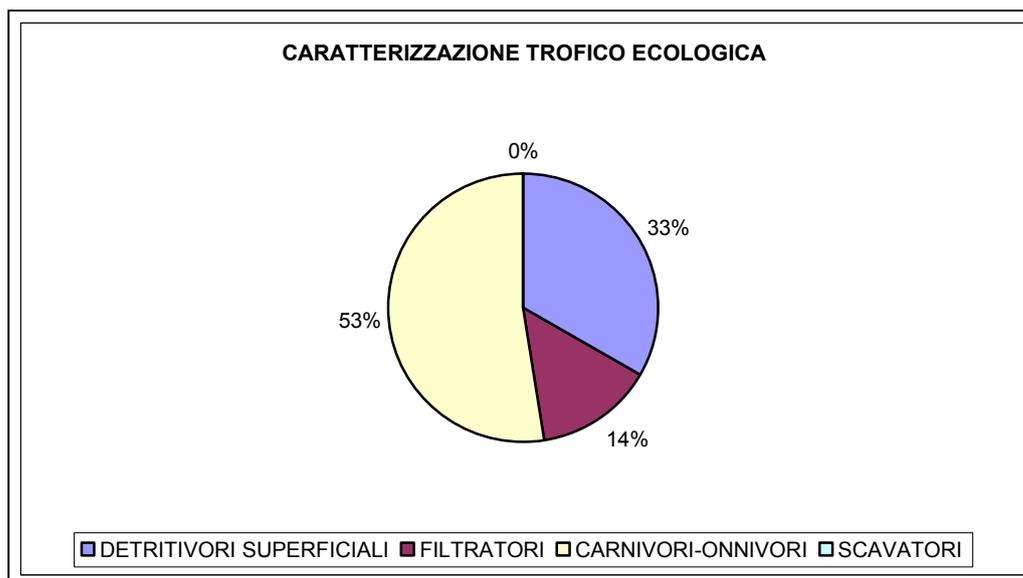


Figura 76 - Caratterizzazione trofico ecologica della comunità indagata.

Analizzando i risultati dei parametri strutturali delle comunità macrozoobentoniche studiate nel quarto anno di attività, si evidenzia che il numero di specie è mediamente abbastanza omogeneo ad eccezione della stazione D3 dove si registra il valore più elevato (Tabella 29).

Il numero di individui presenta nella stazione D3 il valore più alto (80) e nella stazione B4 il valore più basso (5) (Tabella 29).

La diversità specifica e la ricchezza specifica mostrano i valori più elevati nella stazione D3, l'equiripartizione in B4 e la dominanza in A1, come evidenziato in Tabella 29.

La diversità specifica e la ricchezza specifica mostrano i valori più bassi nella stazione B4, l'equiripartizione e la dominanza in B3, come evidenziato in Tabella 29.

Tabella 29 - Parametri strutturali delle comunità macrozoobentoniche nelle 4 stazioni monitorate durante il quarto anno di attività.

Stazioni	Numero specie	Numero individui	Diversità specifica	Ricchezza specifica	Equitabilità	Dominanza
A1	6	14	1,673	1,895	0,647	0,714
B3	13	77	1,737	2,763	0,469	0,455
B4	4	5	1,332	1,864	0,666	0,600
D3	19	80	1,996	4,108	0,470	0,488

6.1.2 Considerazioni conclusive

Dall'analisi del sedimento presente in queste stazioni, fatta eccezione per la stazione B3, si evidenzia un'elevata concentrazione di detrito vegetale in decomposizione ed una diffusa e cospicua tanatocenosi a *Turritella communis*.

Si conferma, come già fatto in passato, che i dati derivati dal campionamento nelle 4 stazioni indagate non ci danno stime rappresentative delle comunità presenti nell'area di studio in quanto non riproducono l'intero "range" dei possibili valori che tale variabile assume.



Anche nel 2007 si verifica il ritrovamento nelle stazioni monitorate di specie tipiche di diversi sistemi, come specie tipiche del Detritico Costiero (DC) o del Detritico Infangato (DE) associate a specie tipiche dei Fanghi Terrigeni Costieri (VTC). La presenza di queste specie è indicativa di un'elevata variabilità spaziale dei popolamenti anche su scala relativamente piccola. Tale condizione deriva dal fenomeno di frammentazione della comunità in "patches" associato a variazioni locali nella tessitura del substrato.

6.2 IL CORALLIGENO

Il termine "coralligeno" sta ad indicare un popolamento del piano circalitorale profondo caratterizzato da bioconcrezioni originate principalmente da alghe calcaree. Su queste formazioni si sviluppa successivamente un elevato numero di popolazioni sia animali che vegetali, facendo sì che questo sistema possa essere considerato uno dei sistemi più produttivi del Mediterraneo.

L'importanza dello studio e della tutela di questo ambiente particolare, deriva principalmente dalla sua altissima diversità biologica e della capacità degli organismi che costituiscono il "coralligeno" di erigere biocostruzioni permanenti e di grande estensione.

A fianco del grande interesse scientifico, non deve essere trascurata poi la sua importanza economica, il settore della pesca trae giovamento dalle ricche popolazioni ittiche e di crostacei che lo caratterizzano; inoltre, con l'aumento delle attività subacquee, il "coralligeno" può essere considerato anche un importante risorsa per il turismo grazie al suo valore estetico.

L'obiettivo è quello di studiare la variabilità spaziale alle Secche di Vada.

6.2.1 I risultati del campionamento fotografico

La SIMPER ha evidenziato maggiori valori di copertura da parti dei gruppi macroalgali appartenenti a alghe incrostanti e feltro in entrambe le località, Ciglio di Terra e Muraglione. La componente animale (Poriferi e Briozoi) sono più abbondanti al Ciglio di Terra mentre la componente macroalgale eretta presenta valori maggiori al Muraglione (Tabella 30).

Tabella 30 - SIMPER

Species	Av.Abund		Av. Diss	Diss/SD	Contrib. %	Cum. %
	Ciglio di Terra	Muraglione				
Alghe erette	3,04	1,67	3,58	4,23	30,18	30,18
Briozoi incrostanti	1,36	0,37	2,24	10,16	18,85	49,03
Feltro algale	30,03	43,86	1,50	6,24	12,67	61,70
Briozoi eretti	0,37	0,43	1,21	5,18	10,21	81,91
Spugne incrostanti	0,84	0,50	0,90	1,13	7,58	89,49

L'analisi con MDS evidenzia l'eterogeneità su piccola scala, mantenendo però una distinzione tra le due località. Le differenze che sono state riscontrate tra i siti nella località Ciglio di Terra sono più marcate di quelle osservate tra i siti del Muraglione (Figura 77).

La stratocenosi delle erette ha evidenziato una diversità a livello del sito del Muraglione. L'alta variabilità che si osserva tra le repliche rende queste differenze non significative.

Schizzomavella sp. è il genere più presente tra i Briozoi incrostanti, mentre per le forme erette sono presenti *Myriapora truncata* (Pallas), *Pentapora fascialis* (Pallas), e *Sertella sp.*,



nessuna differenza sia tra siti che tra località è stata evidenziata.

Gli Antozoi, presenti con bassi valori di copertura sono rappresentati da *Parazhoantus axinellae* (Schmidt) e *Leptosammia pruvoti* Lacaze-Duthiers.

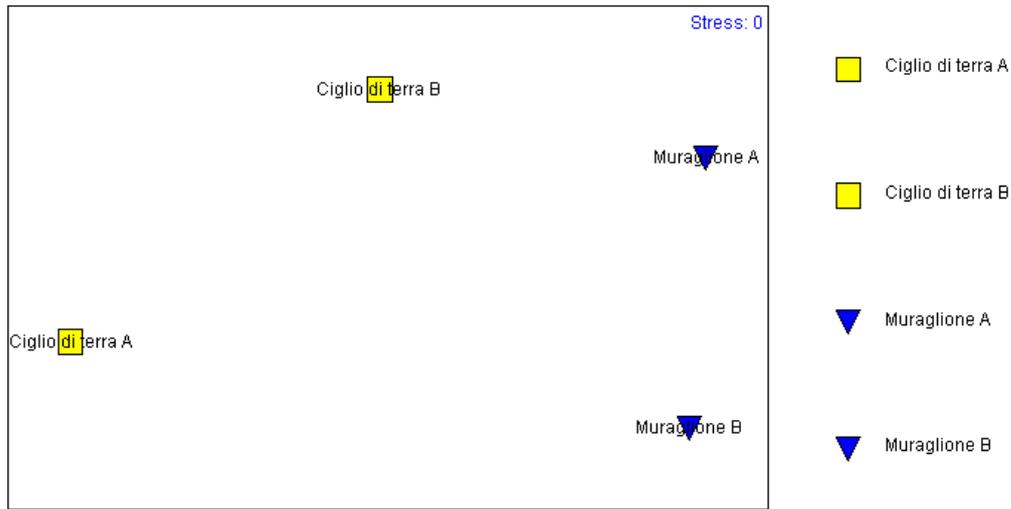


Figura 77 - Analisi MDS

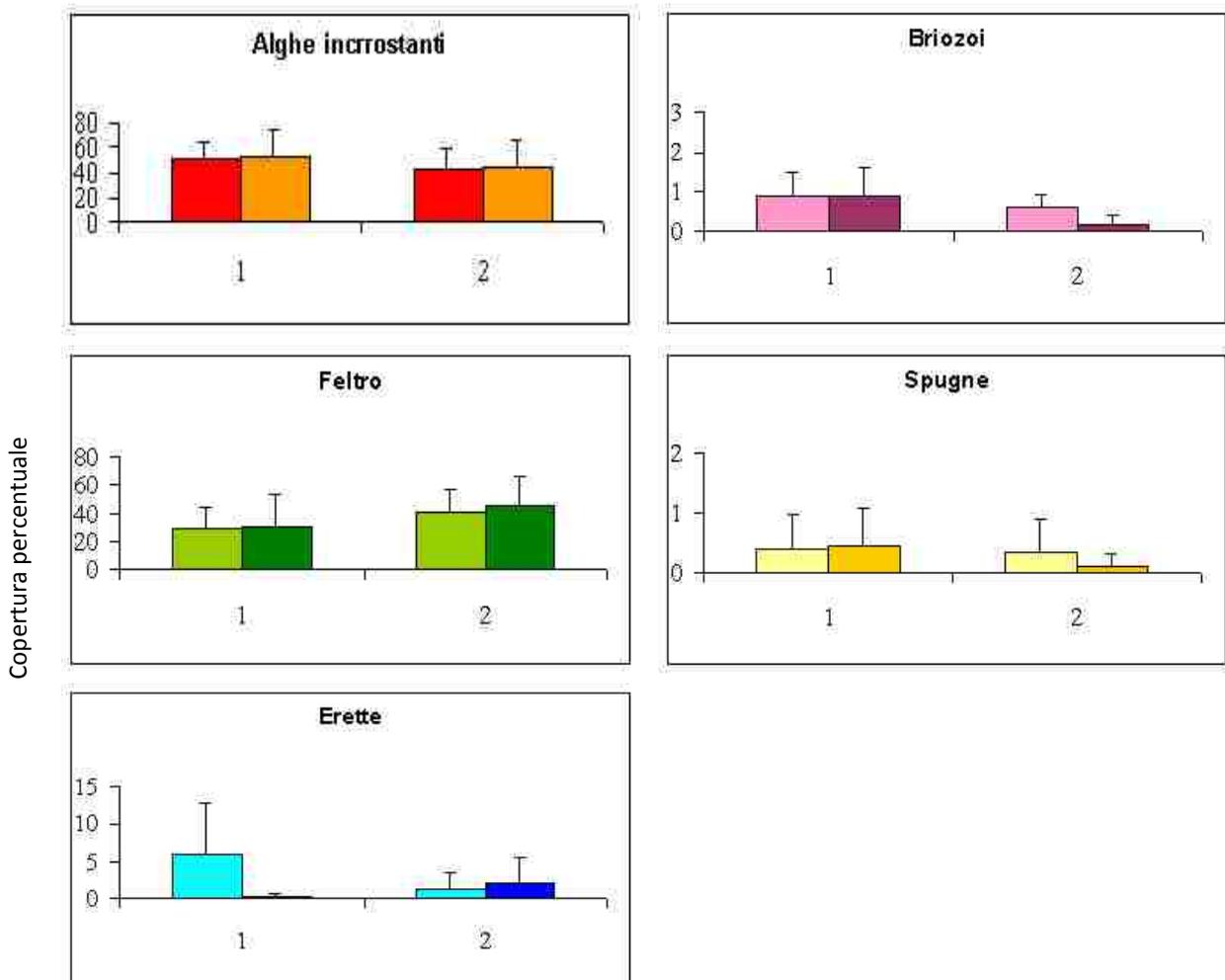


Figura 78 - Copertura media (+dev st) dei principali taxa presenti nel popolamento coralligeno



delle Secche di Vada: 1) Ciglio di Terra; 2) Muraglione

Le differenze emerse tra i siti e le località rispetto agli anni precedenti non sono risultate significative. Fanno eccezione le alghe erette e le spugne: i valori risultano rispettivamente inferiori per le alghe erette e superiori per le spugne rispetto a i valori di ricoprimento calcolati negli anni precedenti. Questa variabilità dei due taxa, non è risultata significativa sia all'interno dei siti, sia all'interno delle località.

Si presume, perciò, che possa essere dovuto alla variabilità spaziale cui il coralligeno è sottoposto a piccola scala, anche se ulteriori studi nell'area verranno fatti per vedere se nel tempo questa tendenza viene confermata

6.3 POSIDONIA OCEANICA

Lo studio della dinamica del limite superiore, permette di controllare la zona della prateria più sottoposta allo stress potenziale derivante dalla presenza dello scarico a mare della ditta Solvay; un miglioramento o meno delle condizioni ambientali determinate da tale scarico, potrebbe tradursi in un avanzamento o un arretramento di tale limite. In ogni caso, è opportuno precisare, come risulta da studi riportati in bibliografia, soprattutto nella letteratura francese, che per avere una risposta precisa della dinamica di una prateria a *Posidonia oceanica*, è necessario un monitoraggio di almeno 7 anni.

La prateria situata di fronte la costa di Rosignano è alquanto articolata con la presenza di macchie, anche di notevoli dimensioni; la prateria ha subito una regressione verso il largo del limite superiore causato da un eccessivo apporto di sedimenti carbonatici legati alla presenza del vicino stabilimento "Solvay".

In considerazione di quanto si è detto inizialmente, è necessario un intervallo di tempo più lungo per avere delle risposte ecologicamente affidabili, i dati ottenuti da questo studio sono stati confrontati con quelli ottenuti da altre praterie presenti nell'Arcipelago Toscano.

A questo scopo sono state prese in considerazione altre quattro praterie sottoposte a monitoraggio dall'ARPAT: tre per l'espletamento della legge 979/82 per il monitoraggio marino costiero e cioè Antignano (LI), Isola d'Elba (LI) e Golfo di Follonica, la quarta è la prateria presente alle Secche della Meloria situata a tre miglia di distanza dal Porto di Livorno. Per quest'ultima, in considerazione dell'estensione, sono stati individuate due aree, una a nord e l'altra a sud rispetto alla Torre della Meloria che segna il punto più basso delle Secche.

La prima considerazione da fare è che le praterie sottoposte a monitoraggio sono su fondi di diversa tipologia e a diverse profondità quindi i dati ottenuti non sono molto confrontabili. D'altra parte le praterie studiate sono state scelte per progetti e monitoraggi di diverso approccio e con diversa tempistica. Nonostante questo, si può ugualmente ottenere delle informazioni che ci possono fornire indicazioni sullo stato attuale delle praterie prese in esame.

La densità indica per la prateria di Rosignano un valore superiore a 300 fasci/m² che permette di inserirla all'interno delle *classi II, III* della scala *Giraud*; le tre praterie del monitoraggio 979/82 invece hanno una densità minore. Questo è normale poiché le misure di densità sono state effettuate ad una profondità di circa 22 metri, profondità a cui la pianta, seppur in buona salute, subisce delle modifiche a causa della minor penetrazione della luce fotosintetizzante. A supporto di questo, la scala di densità proposta da *Pergent* indica che praterie a profondità simili, 20-22 metri con questi valori di densità sono considerate "normali".

La prateria con densità maggiore è presente nella zona del "balise Sud" di Rosignano:



questo risultato è ovvio poiché è la prateria che si trova a profondità minore (ca. 7 metri) dove la luce ha una penetrazione maggiore.

Per quanto riguarda la produzione primaria per fascio, a parte la prateria presente ad Antignano, i valori sono confrontabili con quelli presenti in letteratura per praterie confinanti.

In conclusione, per passare da un monitoraggio che fornisce lo stato attuale delle praterie a *Posidonia oceanica* a un'indicazione del trend della pianta, è necessario monitorare le praterie per un periodo maggiore.

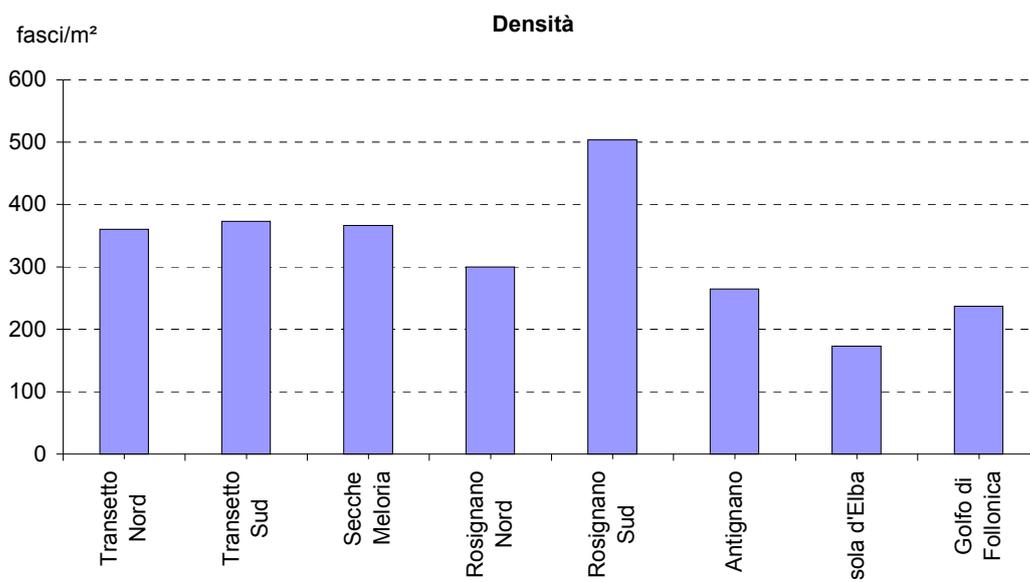


Figura 79 - densità fogliare della prateria di Posidonia

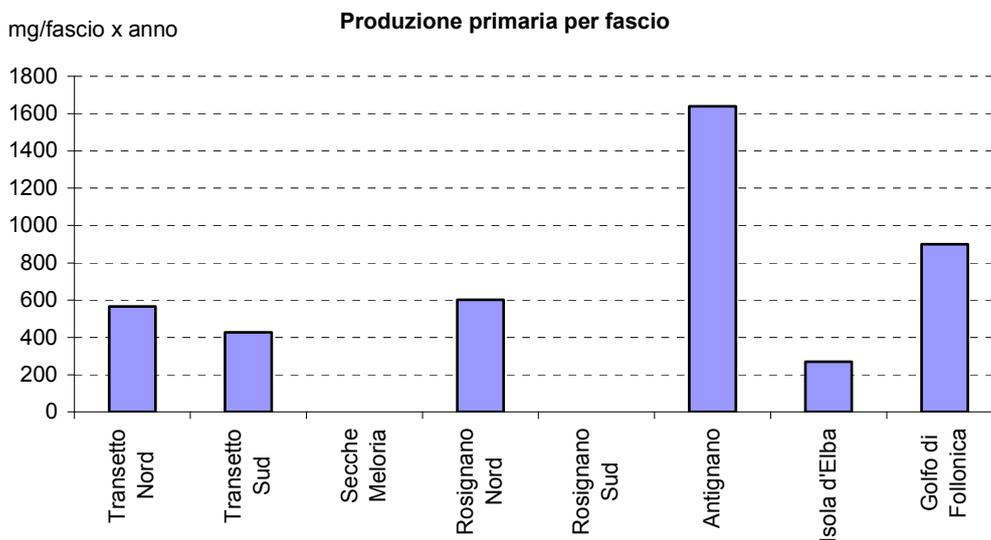


Figura 80 - produzione primaria della prateria di Posidonia



7 GLI EFFETTI DELLO SCARICO SOLVAY

7.1 EVOLUZIONE STORICA DELLA SITUAZIONE

La fabbrica della Solvay Chimica Italia S.p.A, si è insediata a Rosignano prima del 1920 ed il principale effetto (unito a quello delle emissioni atmosferiche) sull'ambiente marino è dovuto alla presenza nei suoi scarichi industriali, la cui condotta sbocca a mare tra Punta del Lillatro e la foce del Fine (subito a Sud del centro abitato di Rosignano Solvay), di diversi contaminanti organici ed inorganici (soprattutto mercurio ed altri metalli pesanti) e di materiale in sospensione (carbonati). In conseguenza dell'importanza dell'insediamento industriale, dei quantitativi riversati a mare (ca. 200.000 t/anno) e dell'interesse (ambientale, turistico ed economico) su questo tratto di costa toscana, vennero avviati, nel corso degli anni, diversi studi per valutare gli effetti sulle diverse componenti degli ecosistemi marini.

7.1.1 I carichi sversati

Negli anni '80 uno specifico studio (CIBM, 1987) aveva stimato che ogni anno venivano rilasciati più di 120 kg di mercurio, sia in forma particellata (il 98%) che disciolta, attraverso lo scarico, oltre 5 tonnellate di piombo ed altri contaminanti. Nello stesso documento vengono citati dati precedenti (Renzoni, 1973 e 1976) che evidenziano un forte calo (prima del 1973 si arrivava a 12-15 t/anno) di questi apporti inquinanti avvenuto tra la fine degli anni '70, quando il mercurio era stimato in 350-750 kg/anno, e la metà degli anni'80 (80-160 kg/anno). La spiegazione di questo repentino abbattimento può essere facilmente trovata nella realizzazione dei primi sistemi di trattamento delle acque reflue, in conseguenza dell'entrata in vigore della L. 319/76. I dati relativi alle concentrazioni di metalli nelle acque marine antistanti lo scarico, raccolti negli anni '80, (Barghigiani *et al.*, 1981; CIBM, 1987), confermarono, sostanzialmente, la contaminazione con valori molto superiori a quelli di riferimento per le acque tirreniche costiere, soprattutto nella fase particellata (CIBM, 1987).

Nel 1998-2000 un nuovo studio del CNR (Ferrara *et al.*, 2001) stimò le quantità di mercurio riversate a mare dallo scarico Solvay in oltre 400 kg/anno, delle quali oltre il 98% in forma particellata, con concentrazioni in mare 2-6 volte superiori (0,02-0,08 µg/l) a quelle di altre aree costiere non contaminate (0,01 µg/l). Nello stesso studio si sottolineava l'importanza della componente gassosa del mercurio disciolta in acqua (circa il 90% come Hg elementare ed altri composti volatili) e del ruolo delle emissioni atmosferiche dell'impianto cloro-alcali della Solvay nell'aumentare il carico complessivo verso l'ambiente³.

Nel 2005, IFREMER, utilizzando un nuovo metodo (Kantin e Pergent-Martini, 2007) con campionatori passivi del tipo "gel a gradiente di diffusione" (DGT), ha potuto stimare la frazione disciolta (esattamente definita come "frazione labile disciolta biodisponibile") di mercurio nelle acque davanti a Rosignano Solvay in 0,006 µg/l, nettamente superiore a quanto rilevato in altre zone del Mediterraneo occidentale (Cossa *et al.*, 1997), sempre al di sotto di 0,001 µg/l. Nello stesso studio, sulla base di queste misure, la quantità di mercurio in forma disciolta sversata a mare dallo scarico Solvay viene stimata in ca. 4 kg/anno, che, ipotizzando un 2% della forma

³ Si stima (Ferrara *et al.*, 1992) che vengano emessi in atmosfera circa 500 kg/anno di mercurio, una parte significativa dei quali (>100 kg/anno) ricade verso il mare



disciolta rispetto a quella particellata, significa un carico totale di 200 kg/anno, non troppo distante dalle stime precedenti.

La Solvay dal 2001 al 2005 (Solvay, 2006) attesta una emissione di mercurio (tra particellato e disciolto) nello scarico a mare sempre inferiore a 100 kg/anno (con un carico complessivo di materiali in sospensione che passa da 210.000 t/anno nel 2001 a 134.000 t/anno nel 2005) ed una concentrazione media di 0,86 µg/l. Questi dati sono stati confermati, di recente, dai rilevamenti di ARPAT (Dipartimento di Livorno) effettuati dal 2002 al 2007 nell'ambito dell'Accordo di Programma per il controllo degli effetti dello scarico Solvay.

In definitiva possiamo pensare che, sulla base di tutto quanto esposto sopra, lo scarico dello stabilimento Solvay di Rosignano abbia riversato nel mare antistante oltre 400 tonnellate di mercurio (tra forma disciolta e particellata) nel corso degli ultimi 65 anni.

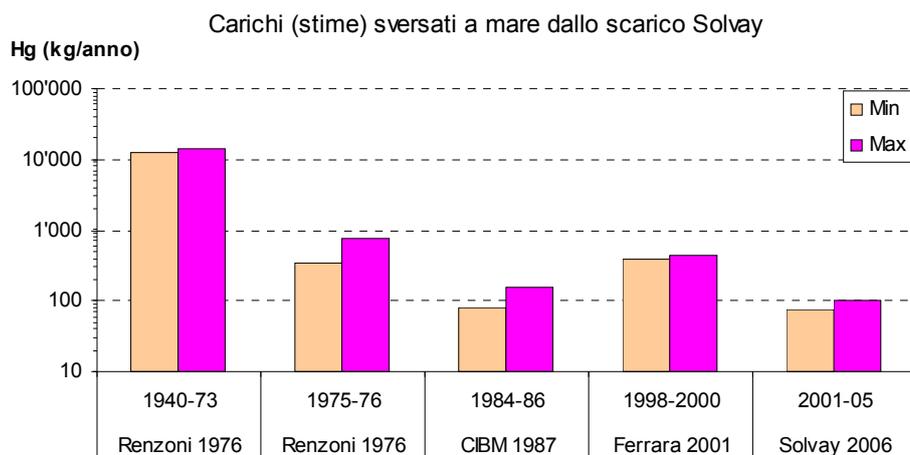


Figura 81 - stima dei carichi di mercurio (disciolto e particellato) sversati a mare dallo scarico Solvay sulla base di diverse studi nel corso del tempo

Uno dei più importanti risultati previsti dall'Accordo di programma del 31.07.03, oltre alla sopra citata diminuzione del contenuto in solidi sospesi (da 200.000 a 134.000 t/anno) con obiettivo finale al 31.12.08⁴ di ca. 60.000 t/anno, ed alla realizzazione di diversi interventi per la riduzione dei consumi idrici (si è già passati da 9.900.000 a circa 8.200.000 m³/anno) ed il riutilizzo di acque reflue depurate (art. 3 dell'AP), tra i quali il Progetto Aretusa per il riutilizzo delle acque reflue provenienti dagli impianti di depurazione di Rosignano e Cecina, è la dismissione delle celle a catodo di mercurio nell'impianto di produzione cloro-alcali. Questo obiettivo è stato raggiunto recentemente con l'attivazione del nuovo impianto a celle a membrana e l'arresto definitivo del preesistente a celle a mercurio (luglio 2007), che dovrebbe consentire l'eliminazione completa del mercurio negli scarichi idrici dello stabilimento Solvay.

Ovviamente, sarà ancor più importante, in questa fase, mantenere il monitoraggio per verificare i benefici della nuova tecnologia, i cui positivi effetti negli organismi e nei sedimenti si potranno osservare solo con il passare del tempo, anche in considerazione delle notevoli quantità finora accumulate.

⁴ termine così prorogato dal Comitato di Sorveglianza dell'AP, rispetto a quanto stabilito dall'art. 7 (31.12.07)



7.1.2 L'accumulo nei sedimenti

Nel 1981-82, durante un'indagine sulle caratteristiche chimiche dei sedimenti marini lungo la piattaforma continentale della Toscana (Baldi e Bargagli, 1984) furono trovate concentrazioni elevate di mercurio (tra 2 e 4 mg/kg p.s.) nei sedimenti superficiali di tutta la zona compresa tra Rosignano Solvay e Quercianella (Figura 82).

Nel 1985-86 nella zona antistante lo scarico Solvay vengono trovate (CIBM, 1987) concentrazioni di mercurio che vanno da 0,15 mg/kg p.s., sui bassi fondali vicini allo scarico, fino a 5,6 mg/kg p.s. a 5 Mn da riva, aumentando progressivamente con la distanza (a 500m è già >1,4 mg/kg p.s.), mentre i prelievi fatti in altre zone (Castiglioncello, Vada, ecc.) evidenziano concentrazioni di mercurio < 0,5 mg/kg p.s.

Nel 1987-88, campioni di sedimenti marini raccolti in vari punti compresi tra Castiglioncello ed il faro di Vada (Ferrara *et al.*, 1989) confermano un rapido aumento via via che ci si allontana dalla costa: a circa 5Mn al largo di Rosignano Solvay sono stati misurati tra 4,2 e 6,5 mg/kg p.s. di mercurio, mentre vicino allo scarico restano tra 0,1 e 0,2 mg/kg p.s.

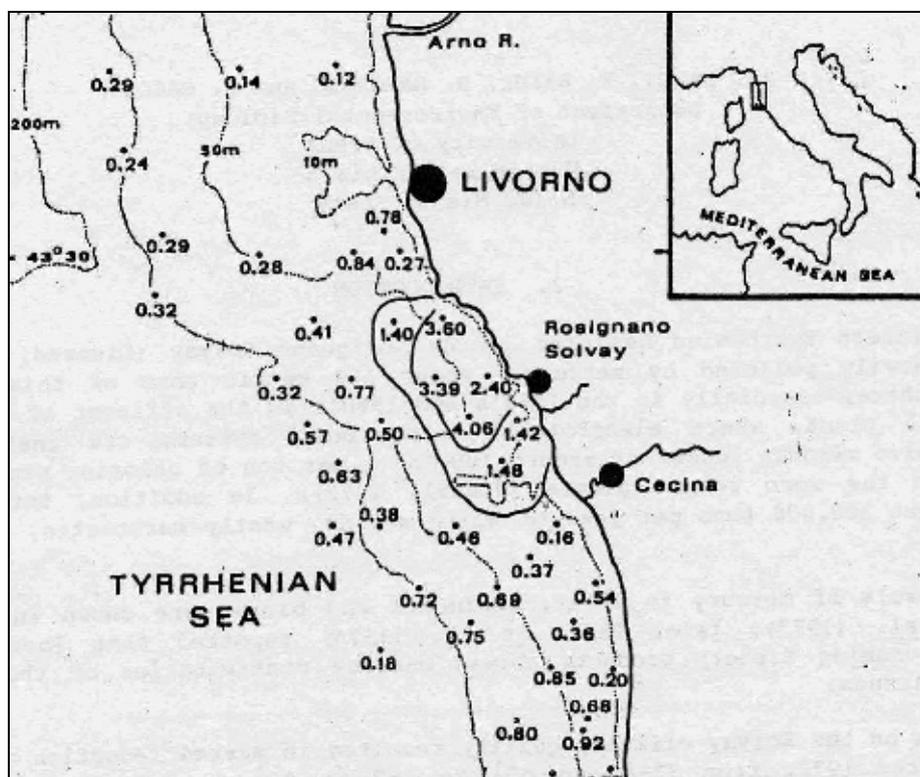


Figura 82 - concentrazioni di mercurio totale (mg/kg p.s.) nei sedimenti superficiali della Toscana (da Baldi e Bargagli, 1984, modificata)

Nel 1982 venne descritta (Baldi e D'amato, 1986; Bacci *et al.*, 1986) la distribuzione di mercurio in una carota di sedimento presa a 1,5 miglia dalla costa davanti allo scarico dell'industria Solvay. La concentrazione di mercurio risultava bassa (0,05-0,1 mg/kg p.s.) dalla fondo della carota (100cm) fino allo strato di circa 40 cm, quindi aumentava fino a quasi 5 mg/kg p.s. nello strato profondo 15-20 cm per poi decrescere fino allo strato di 10cm, quando la concentrazione di circa 2 mg/kg p.s. restava costante per la restante parte superficiale, confermata dal valore misurato nel 1986 a 3-4cm (CIBM, 1987). Oltre alla concentrazione di mercurio venne misurata quella dei carbonati (CaCO_3), che evidenziavano bene l'inizio

dell'attività del primo impianto ad ammoniaca per la produzione della soda (1918) con un progressivo aumento a partire dallo strato di circa 60cm. L'aumento di mercurio nei sedimenti si vede solo dopo oltre 20 anni (1940), in conseguenza dell'avvio del nuovo impianto cloro-alcali e si protrae fino agli anni '70 (strato 15-20cm), momento in cui, come si è detto, iniziano ad entrare in funzione i sistemi di abbattimento sui reflui industriali, che permettono la successiva diminuzione, ma non la completa eliminazione, con una presenza del metallo ancora alta a metà anni '80: è da notare che questa ricostruzione temporale (non avvalorata da misure di datazione con radioisotopi) porterebbe a considerare un tasso di sedimentazione abbastanza costante nel tempo, valutato intorno a 0,8 cm/anno (Bacci *et al.*, 1986). L'andamento della percentuale di carbonato, simile a quello della contaminazione da mercurio, indicava che il mercurio derivava dall'industria Solvay.

Nel 2001, l'Istituto Centrale per la Ricerca Applicata al Mare (ICRAM), su richiesta del Ministero dell'Ambiente e per la Tutela del Territorio (MATT), condusse un'indagine sui sedimenti marini dalla foce del fiume Cecina ad Antignano, ripetendola nel 2002. I risultati evidenziarono (ICRAM, 2001; Mugnai *et al.*, 2002) la presenza di concentrazioni di mercurio elevate allontanandosi da Rosignano Solvay verso il largo ed in direzione NW fino ad un massimo, nei sedimenti superficiali (0-3 cm), di quasi 2 mg/kg p.s. in una zona a 8 miglia dalla costa di Quercianella (punto S8 1,91 mg/kg p.s.), mentre diminuiscono rapidamente verso Vada e Cecina (0,3-0,1 mg/kg p.s.). Nello stesso studio, sono stati effettuati prelievi anche di strati a 3-5cm e 13-16cm, che mostrano valori sensibilmente più elevati di quello superficiale, soprattutto nella zona a NW dello scarico: S8 da 1,91 a 2,19 (3-5cm) a 3,32 mg/kg p.s. (13-16 cm).

Sempre nel 2001, è stato ripetuto il carotaggio, fino a 50 cm, dello stesso punto scelto nel 1982 (denominato RO14), per avere una utile base di confronto: l'andamento del mercurio è simile (Figura 83) con un progressivo aumento a partire dallo strato di 40-45cm (0,1 mg/kg p.s.) fino a quello tra 12 e 27 cm, con valori molto elevati (3-4 mg/kg p.s.), anche se inferiori a quelli del 1982, per poi avere un primo calo fino a ca. 5cm (2 mg/kg p.s.) ed uno successivo nello strato più superficiale (0,95 mg/kg p.s.). Quest'ultima diminuzione delle concentrazioni di mercurio è avvenuta in 15 anni (tra 1986 e 2001) e farebbe supporre un tasso di accumulo molto inferiore ai precedenti (0,2-0,3 cm/anno): se consideriamo che la causa principale dell'apporto di materiale solido in questa zona sia lo scarico Solvay, una sua diminuzione (per esempio, dovuta a modifiche dell'idrodinamismo locale o a miglioramenti nelle tecniche di trattamento dei reflui e dei cicli produttivi) comporta, da una parte, un calo nei valori assoluti di accumulo di nuovi sedimenti e, dall'altra, un aumento relativo della componente particellata di provenienza naturale e non contaminata, dando un effetto di "diluizione" del carico inquinante.

Dall'esame del profilo della carota RO14, veniva, inoltre, messo in evidenza il differente comportamento di due gruppi di elementi, da un lato Al, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn mostravano una relazione inversa con i carbonati, al contrario di Hg, Cd e As, che erano direttamente correlati con questi. Inoltre, attraverso la normalizzazione con Al, che è un elemento difficilmente derivante da fonti di inquinamento antropico e generalmente legato alla frazione fine del sedimento, si osservavano (Figura 83) andamenti simili all'interno di questi 2 gruppi, che indicavano (ICRAM, 2001) la presenza di fattori soprattutto naturali per i primi (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) ed un arricchimento antropico per gli altri (Hg, Cd e As).

Nel 2002 il CNR, in collaborazione con ARPAT, approfondì l'indagine sulla contaminazione dei fondali tra il pontile della Solvay (a Sud dello scarico) e Caletta (a Nord dello scarico). I risultati evidenziarono (Scerbo *et al.*, 2004), ancora una volta, che nella zona a Nord vi erano



concentrazioni di mercurio nettamente superiori rispetto alle altre (scarico e pontile) e che vi era un aumento dalla costa verso il largo e dallo strato superficiale (0-3cm) verso quello sottostante (50 cm) dei sedimenti prelevati, fino a 4,4 mg/kg p.s.

In questo stesso periodo (2001-2004), inoltre, è stato avviato il primo triennio del nuovo programma nazionale di monitoraggio marino costiero (ex L. 979/82), finanziato dal MATT e coordinato da ICRAM e APAT, che prevede, per la prima volta in Italia, anche il controllo della contaminazione dei sedimenti marini superficiali. In quest'ambito, ARPAT, incaricata dalla Regione Toscana, ha iniziato a raccogliere ulteriori dati su questo tratto di mare, avendo individuato una zona a Sud di Antignano (AT20 a 2000m da costa), una al largo (3000m da costa) del pontile Solvay (RL30) ed una di fronte a Marina di Cecina (CS36 a 3600m da costa). I risultati (ARPAT, 2005) di questi primi anni (il controllo prosegue tutt'oggi) confermano le concentrazioni elevate di mercurio (1,9-3,2 mg/kg p.s.) già rilevate da ICRAM nella zona a NW dello scarico (tra Quercianella e Castiglioncello) ad una certa distanza dalla costa, così come quelle via via calanti allontanandosi verso Sud dallo scarico (RL30 0,3-0,7 mg/kg p.s. e CS36 0,1-0,5 mg/kg p.s.).

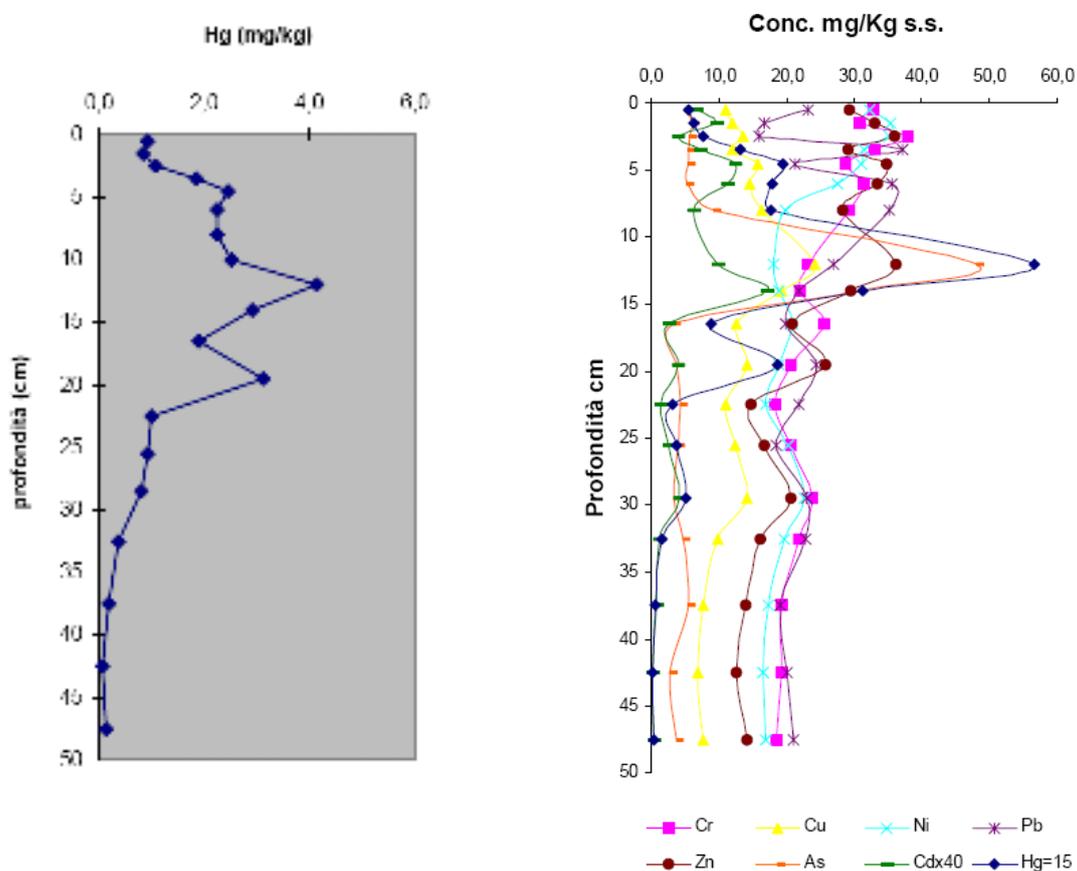


Figura 83 - Profilo verticale lungo la carota RO14 delle concentrazioni di mercurio (a sinistra) e di tutti i metalli normalizzati rispetto ad Al (a destra) (da ICRAM 2001).

Nel 2004 è stato avviato un progetto Interreg IIIA Sardegna-Corsica-Toscana per il "Monitoraggio della qualità delle acque e dell'ambiente marino" (MONIQUA), nel quale, per la parte toscana (Provincia di Livorno), è stata coinvolta ARPAT, attivando una linea di ricerca sui "Traccianti di contaminazione dei fondali marini". In quest'ambito sono stati effettuati prelievi (2004-06) di sedimenti superficiali marini (e misure di bioaccumulo nei mitili) in una vasta zona

di mare compresa tra la foce dell'Arno, le Secche della Meloria e Rosignano Solvay, per valutare le possibili fonti di contaminazione (fluviale, portuale e industriale) dell'ambiente marino.

I risultati mostrano (ARPAT, 2006b) che le concentrazioni di mercurio vanno aumentando procedendo verso NW a partire da Rosignano Solvay fino alla zona a SE di Quercianella, dove si ha il livello massimo (3,8 mg/kg p.s.), per poi diminuire da Antignano fino alle Secche della Meloria, con valori sempre superiori alla zona più a settentrione (Figura 84). Una distribuzione analoga, anche se con differenze meno pronunciate, mostra il cadmio, mentre piombo e rame appaiono più abbondanti, nel settore meridionale, proprio nelle vicinanze dello scarico Solvay. Per tutti questi elementi (Hg, Cd, Pb e Cu) viene individuata una chiara origine antropica e, per il solo mercurio, la provenienza è l'impianto cloro-soda della Solvay.

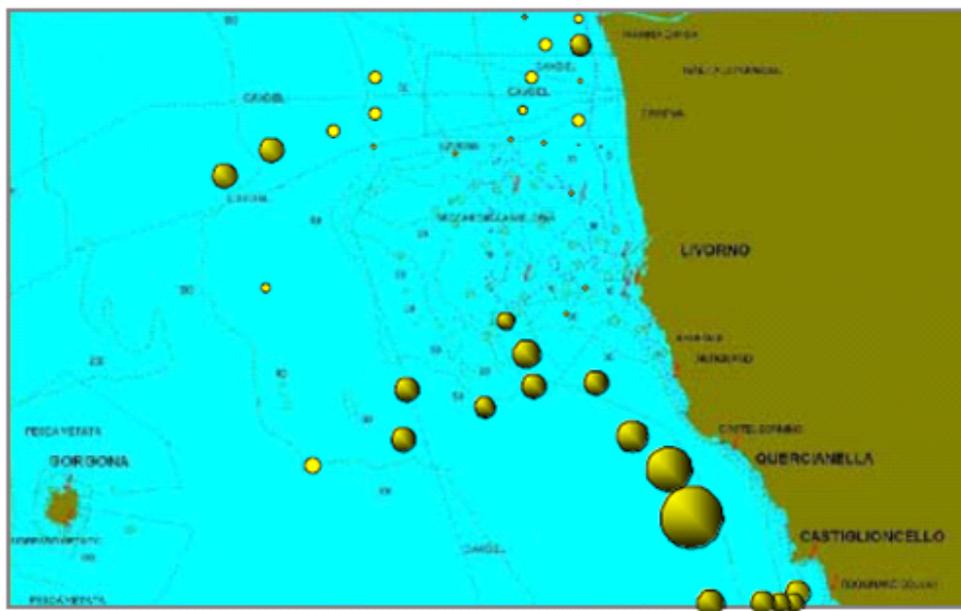


Figura 84 - Distribuzione del mercurio nei sedimenti superficiali dell'area di studio del progetto MONIQUA (da ARPAT, 2006)

Infatti, da studi sulla circolazione delle acque (Astraldi e Gasparini, 1986 a, 1986 b e 1992; Leoni *et al.*, 1992; Astraldi *et al.* 1995), nella zona di mare prospiciente le coste della Toscana, divisa dalla piattaforma elbana in acque del Mar Ligure a Nord e del Tirreno a Sud, si osservano correnti superficiali dirette verso Nord. Questa circolazione generale (più intensa in inverno-primavera e quasi inversa in estate) è causata, in primo luogo, dalla differenza di temperatura tra le acque liguri (più fredda) e le tirreniche (calde) e dalla presenza del Canale di Corsica, la cui stretta soglia (a ca. 400m di profondità) non permette scambi al di sotto degli strati intermedi. Lungo la costa toscana, le correnti dirette verso Nord Ovest mostrano frequenti movimenti circolari in senso antiorario (vortici ciclonici), determinati dalla morfologia e batimetria costiera e dalla direzione dei venti prevalenti (III quadrante), che "inducono fenomeni di ricircolazione delle acque in una stessa zona per lunghi periodi, favorendo la sedimentazione anche del particellato più fine" (Leoni *et al.*, 1995). In particolare, nel sottobacino del Mar Ligure, delimitato a Nord dalle Secche della Meloria ed a Sud dall'Isola d'Elba, si instaura spesso un vortice ciclonico all'altezza del promontorio di Calafuria, tra Secche della Meloria e Secche di Vada, che influenza il trasporto solido di tutto questo tratto, accumulandovi il particellato proveniente dalla zona di Rosignano.



7.1.3 Il bioaccumulo

I dati disponibili sulle concentrazioni di mercurio o altri contaminanti all'interno di organismi, siano essi animali o vegetali, nella zona interessata dallo scarico dello stabilimento di Rosignano Solvay, non sono molti, ma anche questi pochi forniscono, a nostro parere, chiare indicazioni sui fenomeni avvenuti nel passato e, in parte, ancora attivi.

Tra il 1973 ed il 1985 furono effettuati alcuni controlli (Bacci *et al.*, 1986) sulle popolazioni di alcuni organismi marini che vivono a stretto contatto con il substrato e stanziali, il granchio corridore (*Pachigrapsus marmoratus*), lo scorfano rosso (*Scorpena porcus*) e la patella (*Patella* sp.): tutti i dati confermavano la riduzione (di circa 3 volte) delle quantità iniziali estremamente elevate di mercurio all'interno di questi animali, ma i livelli finali (1985) non erano ancora da considerarsi normali (>0,2 mg/kg p.u. nel granchio; >0,4 mg/kg p.u. nello scorfano; >0,1 mg/kg p.u. nella patella). Nel 1996 uno studio autonomo del Consorzio Regionale di Idrobiologia e Pesca (CRIP), poi confluito in ARPAT, mostrò (dati non pubblicati) un'ulteriore diminuzione nelle concentrazioni di mercurio nelle popolazioni di patelle (<0,1 mg/kg p.u.) e granchi (<0,2 mg/kg p.u.) di questa zona, anche se i livelli relativamente più elevati furono riscontrati negli organismi raccolti tra lo scarico e Castiglioncello.

Nel 1985-86 furono misurate (CIBM, 1987) concentrazioni di mercurio all'interno di varie parti (foglia, rizoma, radici) della pianta di *Posidonia oceanica*, sia in alcune zone antistanti la costa livornese (Rosignano Solvay, Vada) sia presso Calvi (Corsica), a parità di profondità e substrato: le piante provenienti dalla zona antistante lo scarico erano quelle maggiormente contaminate, soprattutto nelle radici e nei rizomi, cioè quegli organi a stretto contatto con i sedimenti (foglia verde 0,06-0,07 e rizomi 0,1-0,2 mg/kg p.u. a Rosignano, contro, rispettivamente 0,02 e 0,03 mg/kg p.u. a Vada e 0,02 e 0,02 mg/kg p.u. a Calvi).

Nello stesso studio (CIBM, 1987) veniva anche segnalata la maggior concentrazione di Hg (0,25 mg/kg p.u.) nei mitili (*Mytilus galloprovincialis*) prelevati a Rosignano rispetto a quanto riscontrato per altre aree del Mediterraneo.

Nel 2005 IFREMER ha effettuato una sperimentazione con mitili stabulati (Kantin e Pergent-Martini, 2007), che ha evidenziato una concentrazione di mercurio analoga negli organismi raccolti, dopo 3 mesi di permanenza, nelle acque davanti a Rosignano Solvay (0,12 mg/kg p.s.) rispetto a quelli tra Livorno e le Secche della Meloria (ca. 0,10-0,13 mg/kg p.s.). Nello stesso progetto (MONIQUA) è stato anche rilevato un livello maggiore di mercurio (0,21 mg/kg p.s.) e di piombo nelle foglie di *Posidonia oceanica* di fronte a Rosignano (Figura 85). Tra l'altro il mercurio è stato l'unico elemento per cui il sito di Rosignano si è mostrato particolarmente contaminato rispetto a tutti gli altri esaminati nel progetto MONIQUA (Calvi e Canari in Corsica; Tolone in Francia; Porto Torres e Livorno in Italia) e tale contaminazione è stata messa in relazione con la presenza dell'impianto cloro-soda della Solvay.

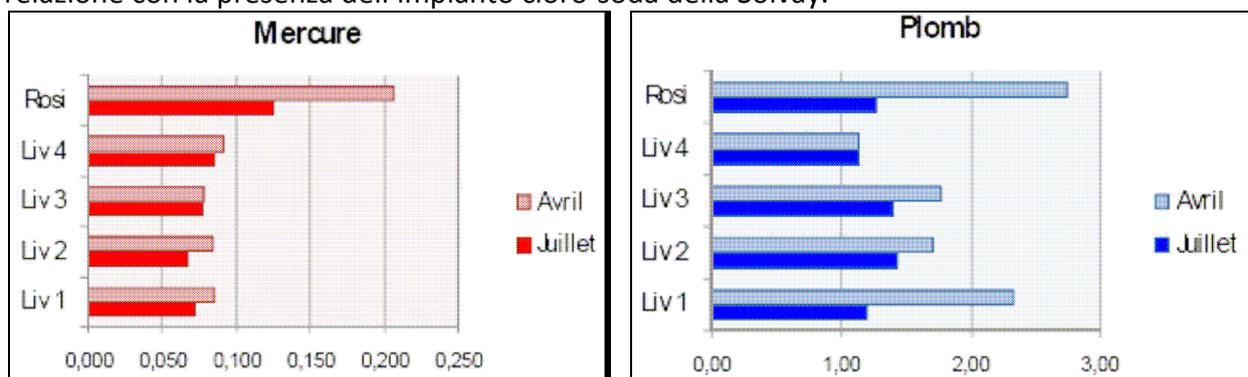


Figura 85 - concentrazioni (mg/kg p.s.) di mercurio (a sinistra) e piombo (a destra) nelle foglie adulte di P. oceanica ad aprile e luglio 2005 nelle acque davanti a Livorno (Liv 1-4) e Rosignano (Rosi) (da Kantin e Pergent-Martini, 2007)

7.2 I RISULTATI DEL MONITORAGGIO SUI SEDIMENTI

7.2.1 Granulometria

I dati di composizione granulometrica, suddivisa nelle principali frazioni dimensionali ghiaia (granuli con diametro >2mm), sabbia (diametro compreso tra 0,063 e 2 mm) e pelite (diametro <0,063 mm), dei sedimenti prelevati sui fondali prospicienti lo scarico Solvay nel 2005-07 (Tabella 31 e Figura 86) mostrano una certa omogeneità: la percentuale di peliti è quasi sempre superiore all'80%, tranne che per il punto RO14. I dati, riferite alle sole stazioni campionate a partire dal 2005, evidenziano bene le diverse caratteristiche granulometriche, dipendenti dalla profondità e dalla circolazione idrodinamica, che si mantengono, per ogni singolo punto, piuttosto costanti nel tempo:

- nel punto R392 la frazione pelitica supera sempre il 90%;
- i punti R191 e R192 hanno una frazione pelitica leggermente inferiore e simile tra loro, con una media di 75-80%, anche se vi è una certa variabilità tra i prelievi;
- il punto RO14 è quello dove si ha una composizione assai diversa con oltre il 55% di sabbia ed il restante 45% circa di peliti.

Il fatto che questi dati siano affidabili ed indicativi di diverse caratteristiche ambientali è confermato dal prelievo del 10 ottobre 2005, durante il quale è stata separata la parte superficiale (0-3 cm) del campione raccolto, cioè quella normalmente utilizzata per le successive analisi, da quella sottostante (riferibile ad uno strato di 37-40cm) con la massima precauzione, per quanto il tipo di campionamento non permetta una vera separazione in strati identificabili: la composizione di questi campioni "profondi" riflette perfettamente la media superficiale.

Nei fondali caratterizzati da un substrato incoerente (sedimenti molli), laddove (sotto costa) l'idrodinamismo superficiale determinato dal moto ondoso è il fattore prevalente di risospensione delle particelle, rispetto, per esempio alla circolazione locale od alla stratificazione termoalina, i granuli di sedimento più fini non riescono a sedimentare in modo stabile, mentre oltre una certa profondità, quando l'influenza delle onde si fa trascurabile, perché la loro energia non riesce ad arrivare fino al fondo, la sedimentazione è costante.



Tabella 31 - granulometria e metalli pesanti nei sedimenti marini dal 2004 al 2007

Stazione	Data	Sabbia	Ghiaia	Peliti	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu
		%			(µg/kg s.s.)						
1S	27/04/04	41,3	54,8	3,9	18.758	152	121.532	540	94.452	6.037	7.992
2S	27/04/04	13,7	0,1	86,1	6.991	841	16.943	406	13.270	25.119	15.758
3S	27/04/04	83,5	0,0	16,5	7.874	249	69.359	413	37.530	8.468	16.033
4S	27/04/04	18,3	1,7	80,0	12.135	378	52.697	698	39.775	19.551	19.438
5S	27/04/04	1,3	0,2	98,5	15.058	543	49.885	871	41.379	31.494	27.471
S1	20/10/04	ND	ND	ND	4.200	884	21.800	493	14.600	42.400	12.700
S2	20/10/04	96,2	0,5	3,3	4.410	312	22.800	227	19.700	9.120	6.980
S3	20/10/04	8,2	0,0	91,8	5.375	660	14.519	396	12.500	27.308	14.615
S4	20/10/04	45,5	3,4	51,1	26.200	258	81.200	1.057	67.800	16.200	15.600
S5	20/10/04	0,6	0,3	99,1	12.115	290	40.192	3.043	41.827	23.173	22.692
RO14	15/05/05	51,9	0,3	47,8	21.111	370	63.982	1.037	47.315	19.907	12.685
R392	15/04/05	4,7	1,1	94,2	17.778	343	57.593	1.343	54.630	27.778	22.685
R191	23/05/05	14,3	1,0	84,7	9.182	482	45.455	645	40.455	24.636	17.545
R192	23/05/05	21,2	1,1	77,7	15.517	138	102.586	259	84.483	12.931	23.966
RO14	10/10/05	60,3	1,1	38,7	21.875	404	67.986	868	50.903	15.764	10.486
RO14	10/10/05	49,2	0,6	50,2	23.718	415	63.205	1.044	49.167	17.821	12.436
R392	10/10/05	3,7	0,3	95,9	21.170	499	61.383	917	49.043	25.319	21.064
R191	10/10/05	3,6	0,2	96,2	14.079	664	25.000	383	22.829	29.934	15.921
R192	10/10/05	32,5	3,7	63,8	18.902	439	85.488	400	78.171	15.366	20.366
RO14 C1	10/10/05	50,8	0,3	48,9	21.607	349	82.143	2.036	69.048	15.536	15.476
RO14 C2	10/10/05	42,6	2,0	55,4	20.571	339	90.714	1.961	79.286	15.071	18.214
R392 C	10/10/05	6,4	1,3	92,4	20.380	382	63.924	3.785	55.443	24.937	28.101
R191 C	10/10/05	7,9	0,3	91,8	15.473	465	38.243	1.412	36.959	16.959	21.149
R192 C	10/10/05	5,8	0,8	93,4	17.558	379	92.442	162	95.814	13.372	26.163
RO14	22/08/06	61,4	1,2	37,4	22.816	728	86.893	1.078	51.942	22.039	15.767
R191	22/08/06	19,9	1,2	78,9	13.158	654	67.105	640	43.684	23.860	19.386
R192	22/08/06	14,0	1,2	84,8	17.371	536	156.701	299	100.515	14.278	33.093
R392	22/08/06	6,0	0,3	93,6	20.700	725	85.000	1.140	57.000	33.150	26.600
RO14	17/10/06	63,7	0,2	36,0	27.549	1.020	103.922	1.090	78.725	24.510	13.627
R191	17/10/06	7,7	0,4	91,9	11.700	880	35.100	800	30.000	29.800	19.100
R192	17/10/06	19,3	2,0	78,7	17.455	695	108.182	236	106.364	24.545	29.723
R392	17/10/06	2,9	1,3	95,8	18.148	895	63.981	287	55.000	35.185	25.463
RO14	16/02/07	51,8	0,4	47,8	21.491	886	75.789	970	59.035	24.386	14.579
R191	16/02/07	51,6	7,4	41,0	17.759	635	119.828	414	87.931	17.069	18.708
R192	16/02/07	21,7	1,9	76,4	11.636	936	44.818	467	36.456	38.364	18.909



Stazione	Data	Sabbia	Ghiaia	Peliti	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu
		%			(µg/kg s.s.)						
R392	16/02/07	4,4	1,2	94,4	17.258	666	78.468	1.677	69.516	31.613	27.823

Via via che il moto ondoso diminuisce la sua influenza sulla risospensione delle particelle di sedimento, con l'aumentare della profondità, la componente fangosa (peliti) diventa predominante sulla composizione granulometrica dei sedimenti di fondo: quindi, più vicino a riva (a profondità di pochi metri) i sedimenti sono prevalentemente sabbiosi, quasi privi della componente fangosa e argillosa, e tali rimangono fino a circa -20m; intorno al limite inferiore del piano infralitorale (-35m) il fango e l'argilla diventano predominanti ed a profondità ancora maggiori costituiscono la quasi totalità del substrato dei fondi mobili.

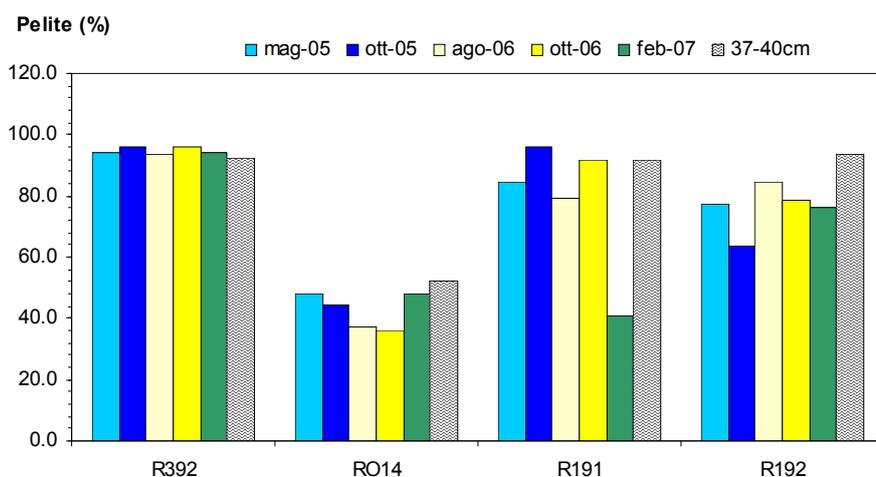


Figura 86 - composizione granulometrica (% pelite) nei sedimenti prelevati dal 2005 al 2007

Utilizzando anche i dati raccolti nel primo anno (2004), quando il numero dei punti di prelievo è stato maggiore (2 serie di 5 punti) e maggiormente diversificato dal punto di vista batimetrico (fondali compresi tra -3 e -50m), rispetto agli attuali (4 punti tra -25 e -38m), si può notare (Figura 87) che la relazione tra batimetria e peliti è confermata solo in parte: la regressione lineare è significativa ($r^2 = 0,826$) solo nel caso di valori inferiori al 55% di peliti, mentre non lo è se consideriamo l'intero set di dati o, ancor meno, per le zone a netta prevalenza di frazione fine.

Ciò può essere spiegato sia col fatto che la maggior parte dei prelievi (2/3) sono stati fatti su batimetriche comprese tra -25 e -30m, cioè in una fascia molto prossima al limite teorico (-35m) della prevalenza pelitica, dove le variazioni casuali e locali possono essere maggiori, sia perché questi punti, dalla batimetria simile, corrispondono a zone abbastanza distanti tra loro e sottoposte in misura diversa all'influenza dei fattori idrodinamici e terrigeni. Infatti, al di là dei prelievi più profondi (R392 a -38m; S5 e S5 a -50m), in cui si ha una composizione quasi esclusivamente pelitica (95-99%) e che sono localizzati ad una certa distanza dallo scarico Solvay e dalla costa, e di quelli più vicini a riva (1S e S1 a -3m, S2 a -10m e S3 a -20m) misti di sabbia e ghiaia, dove l'influenza del moto ondoso è predominante rispetto a qualsiasi altro fattore, tutti gli altri sono localizzati in un'area abbastanza estesa (Figura 4), in cui l'eventuale presenza di altri fattori (apporti terrigeni) può essere significativa.

L'immissione in mare di materiale inerte in sospensione (carbonati) provocata dalle acque



reflue dello stabilimento Solvay causa una perturbazione degli equilibri sedimentari naturali. Questo materiale, di granulometria variabile con predominanza di frazioni molto fini (<63µm), viene disperso nell'area antistante il refluo verso il largo, con fenomeni di risospensione anche molto intensa legati alle condizioni meteomarine. È possibile, quindi, che nella zona subito a Nord dello scarico, individuata dal punto R014, si realizzino situazioni, dal punto di vista granulometrico, significativamente diverse rispetto alla restanti stazioni di analoga batimetria, che risultano arricchite di frazione fine.

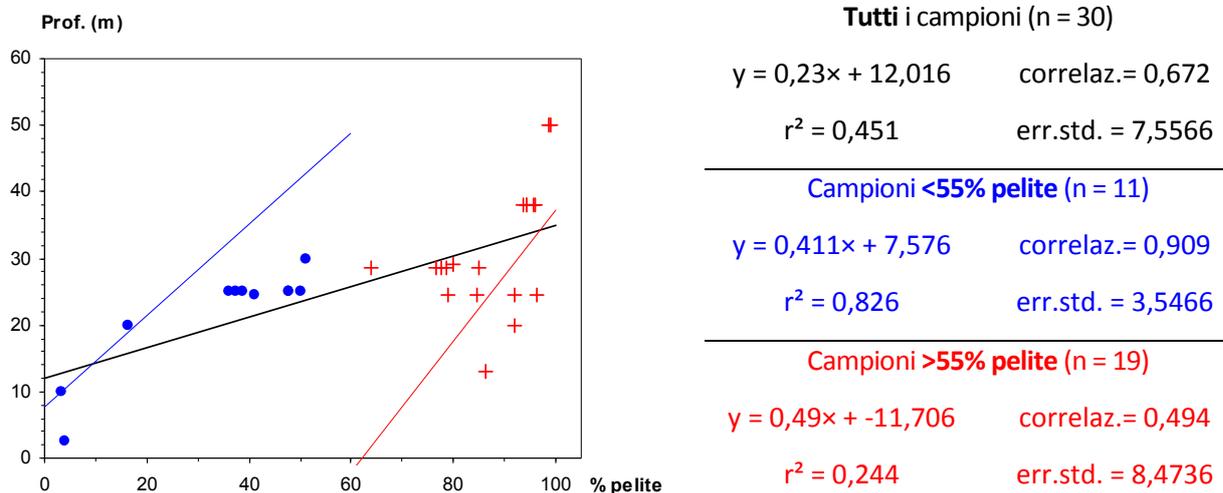


Figura 87 - variazione della componente fine (% di pelite) dei sedimenti marini in rapporto con la profondità (m) dal 2004 al 2007 e stima della correlazione (regressione lineare)

7.2.2 Contaminazione da metalli pesanti nei sedimenti

Dall'esame della distribuzione dei dati di concentrazione dei metalli nei sedimenti superficiali campionati tra la maggio 2005 e febbraio 2007 (Figura 88) possiamo dedurre alcune caratteristiche generali:

- la stazione R192 è quella che mostra la maggior variabilità (raffigurata come ampiezza di distribuzione nella Figura 88) per molti degli elementi ricercati (Cd, Cr, Ni, Pb, Cu), per alcuni dei quali evidenzia anche le concentrazioni più elevate (Cr, Ni, Cu);
- cadmio, cromo e nichel sono gli elementi con le concentrazioni più variabili nel complesso dei punti e dei prelievi, senza che queste diano adito a differenze significative tra le zone o nel tempo, né che appaiano correlabili con altri fattori (granulometria);
- il mercurio è il solo elemento che presenta una distribuzione chiaramente diversa nelle 4 zone campionate, con massime concentrazioni e variazioni nella R392 (quella a NW dello scarico Solvay), diminuendo progressivamente verso Sud-Est, sia come valori assoluti che come variabilità, a dimostrazione di diverse caratteristiche dei siti;
- l'arsenico appare più elevato nelle stazioni a Nord dello scarico, in particolare nella R014, e senza grandi variazioni nel tempo.

Osservando, poi, in dettaglio i dati dei singoli campioni rispetto, per esempio, ai valori indicati dal MATTM (ICRAM e APAT, 2006) per la gestione dei sedimenti marini, si può trovare conferma delle precedenti affermazioni circa l'elevato contenuto di mercurio nella staz. R392. In questo Manuale, che è stato proposto come riferimento nazionale dal MATTM, sono stati



identificati sia il Livello Chimico di Base (LCB), che rappresenta una concentrazione al di sotto della quale non vi è alcun rischio per gli ecosistemi marini (valutato su base ecotossicologica) e che non segnala alcuna alterazione antropica, sia il Livello Chimico Limite (LCL), che, salvo variazioni di carattere locale, rappresenta il primo livello di criticità nella gestione di questi materiali, limitandone l'uso.

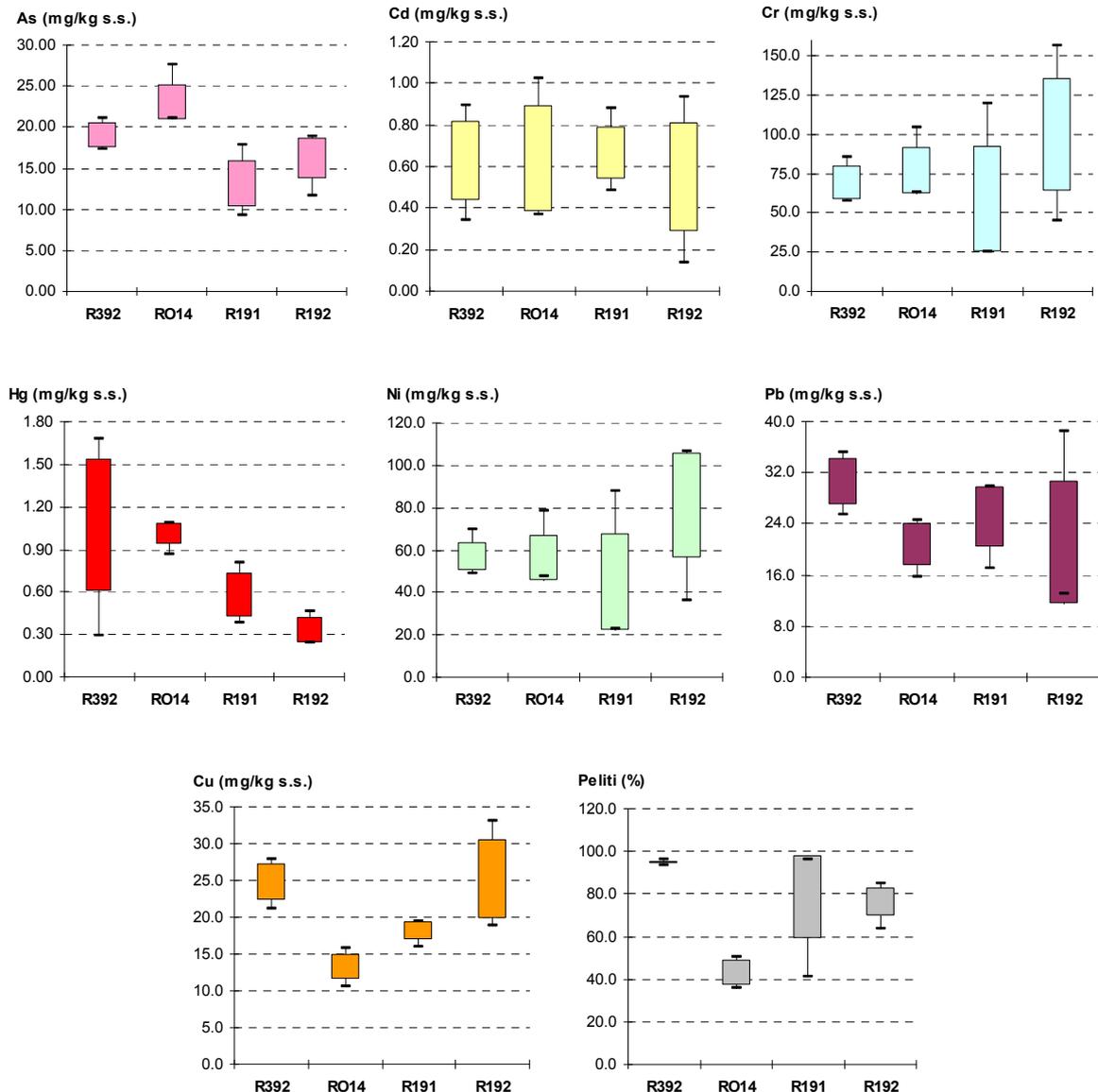


Figura 88 - diagrammi di distribuzione statistica delle concentrazioni di metalli nei sedimenti superficiali: massimo, minimo e media +/- dev. std.

Semplificando, si può affermare che al di sotto del LCB non vi sono motivi di preoccupazione né segnali di alterazione, mentre al di sopra del LCL, in genere, siamo in presenza di situazioni di contaminazione (salvo arricchimenti naturali per alcuni elementi in tracce, quali i metalli) che può condurre a ripercussioni anche serie su organismi marini e sull'ambiente in genere: tra questi 2 livelli vi sono tutte le situazioni intermedie che vanno ulteriormente approfondite anche con l'uso di saggi biologici.

Sulla base di queste premesse, possiamo osservare che alcuni elementi non destano



particolare attenzione, essendo solo occasionalmente (As, Cr, Pb) o mai (Cu) superiori al LCB (Figura 89; Figura 91 a sinistra, Figura 92), mentre altri lo sono spesso ed in qualche caso le concentrazioni oltrepassano anche la soglia del LCL (Cd, Ni), anche se quasi mai in modo consistente (Figura 90 a sinistra; Figura 91 a destra). Un caso a parte è il mercurio (Figura 90 a destra), le cui concentrazioni sono quasi sempre superiori al LCB (tranne la R192) e lo sono spesso anche del LCL: le zone a NW dello scarico (RO14 e R392) lo sono sempre ed in modo evidente. Inoltre, sempre il mercurio è l'unico elemento per cui, nel confronto tra strato superficiale (0-3cm) e sottostante (nelle figure indicato come 37-40cm è stato, in realtà, ottenuto dalla parte inferiore del campione di sedimento raccolto con box-corer, che ha una penetrazione media di 40-50cm), si nota un significativo aumento di concentrazione, in 3 casi su 4, negli strati più profondi.

I livelli indicati dal Ministero, dedotti da pubblicazioni scientifiche (Pellegrini et al., 2002) con adattamenti per le caratteristiche delle coste italiane, sono in linea con quanto già stabilito dal DM 367/03, che "fissa standard di riferimento per i sedimenti di ambienti costieri" (art. 1, comma 7) e che, per questa parte (sedimenti) è ancora vigente.

Altro termine di paragone potrebbe essere quanto proposto per i sedimenti dell'Atlantico Nord-occidentale e del Mare del Nord (OSPAR Commission, 2000 e 2005), dove sono stati ricavati dei valori di fondo naturale (BC= background concentration e BRC= Background Reference Concentration), da una elaborazione dei dati raccolti (molte migliaia) in oltre 20 anni di monitoraggi (dalla Spagna alla Norvegia). Naturalmente, non è detto che questi stessi livelli possano essere immediatamente utilizzati ed applicati alle acque mediterranee, in considerazione delle differenze idrologiche, meteorologiche, fisiche, chimiche e biologiche tra questi bacini, senza considerare le pressioni antropiche. È, comunque, interessante avere un termine di confronto reale e che, in considerazione delle gravi contaminazioni a cui le acque costiere atlantiche dell'Europa (Mare del Nord, Mare di Barents, coste norvegesi, coste galiziane, ecc.) sono state sottoposte in questi ultimi decenni, a causa, soprattutto, del traffico petrolifero, dell'attività estrattiva dal fondo marino e delle industrie portuali, non può certo essere valutato come un ambiente incontaminato.

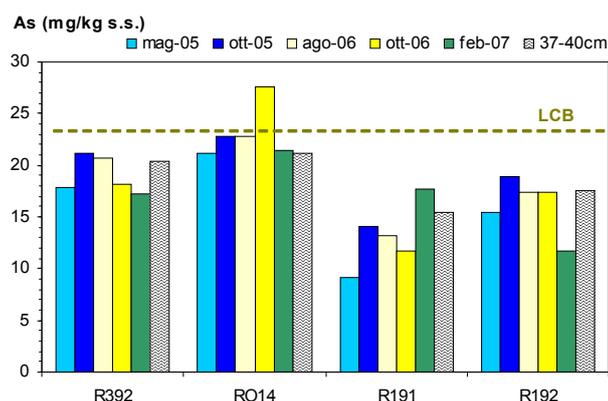


Figura 89 - concentrazione di arsenico (As mg/kg s.s.) nei sedimenti dal 2005 al 2007



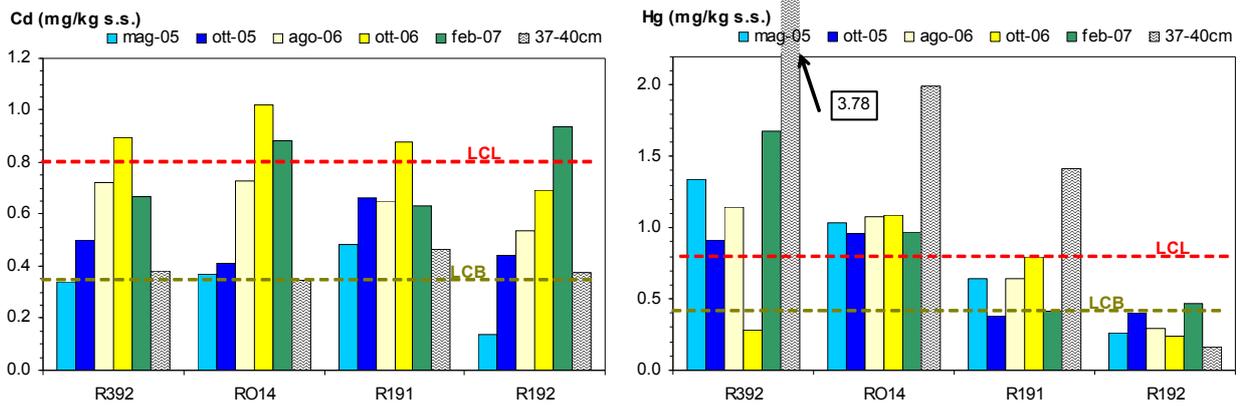


Figura 90 - concentrazione di cadmio (Cd mg/kg s.s.; a sinistra) e di mercurio (Hg mg/kg s.s.; a destra) nei sedimenti dal 2005 al 2007

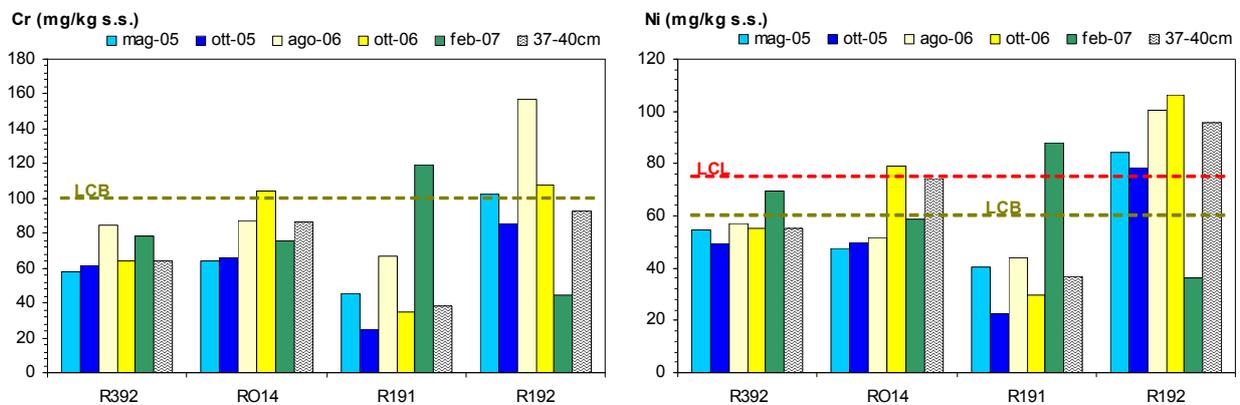


Figura 91 - concentrazione di cromo totale (Cr mg/kg s.s.; a sinistra) e nichel (Ni mg/kg s.s.; a destra) nei sedimenti dal 2005 al 2007

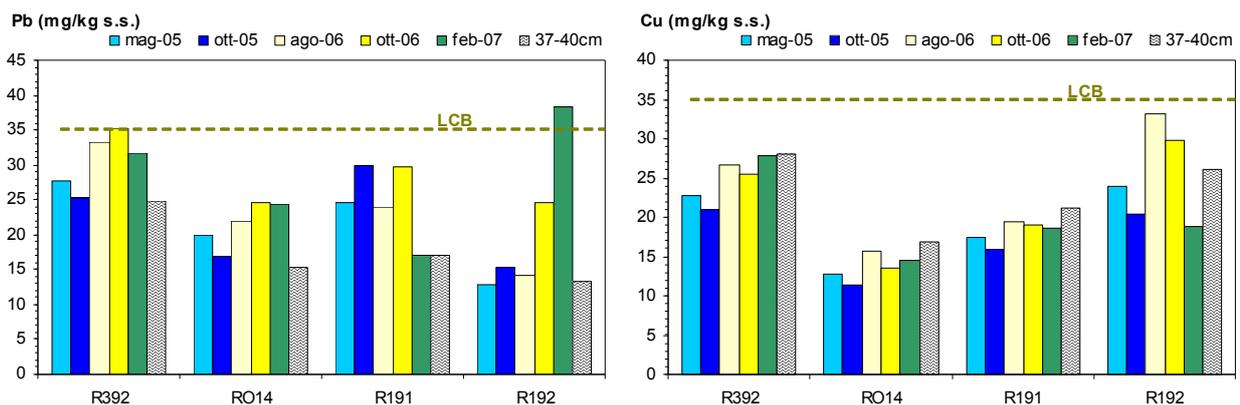


Figura 92 - concentrazione di piombo (Pb mg/kg s.s.; a sinistra) e rame (Cu mg/kg s.s.; a destra) nei sedimenti dal 2005 al 2007

Come si può notare (Tabella 32) non vi sono molte differenze tra i LCB, gli standard del DM 367/03 e i BC dell'Atlantico, anche se i primi sono sempre leggermente superiori agli altri due, a conferma di valori che hanno una significatività ambientale accettata a livello internazionale.



Tabella 32 - valori di riferimento per le concentrazioni di metalli nei sedimenti marini

Riferimento	Valore	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb
		mg/kg s.s.					
DM 367/03	Standard	12,0	0,30	50	0,30	30,0	30,0
OSPAR Commission, 2000 e 2005	BC - BRC	15,0	0,20	60	0,05	45,0	25,0
ICRAM e APAT, 2006	LCB	23,0	0,35	100	0,40	60,0	37,0

Il fatto, quindi, che si ritrovino concentrazioni (Hg e altro) superiori a questi riferimenti, indica in modo inequivocabile la presenza di una contaminazione (pregressa e in atto) e la distribuzione spaziale del mercurio, con valori significativamente più elevati procedendo verso NW dallo scarico Solvay, evidenzia la possibile fonte.

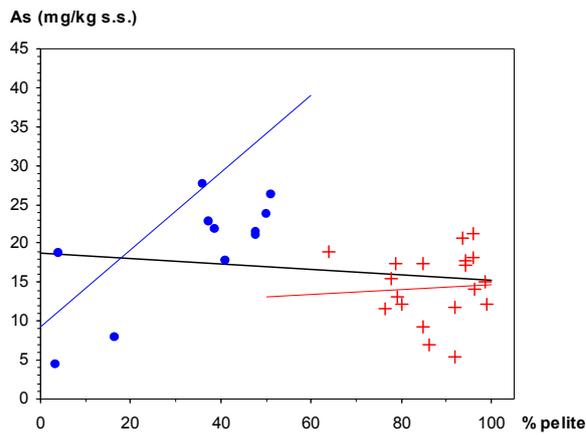
Analizzando le variazioni del contenuto di metalli in funzione della composizione granulometrica, prendendo a riferimento la percentuale di particelle fini (pelite), che, come detto, aumenta con la profondità, abbiamo considerato tutti i campioni raccolti dal 2004 al 2007, includendo, quindi, anche le stazioni da S1a S5 e da 1S a 5S, per avere un più ampio set di dati e di differenze batimetriche e granulometriche.

Come visto, più in generale, per quella tra pelite e profondità, anche per le relazioni metallo/pelite abbiamo valutato la correlazione con tutti i dati (n=30), quella con i campioni che erano a predominanza di materiale fine (>55% pelite) e quelli restanti (<55% pelite), la cui composizione era più mista. Considerando sia tutti i campioni, non si sono mai trovate relazioni lineari tra le concentrazioni di metalli e la percentuale di pelite, tranne nel caso del piombo (Figura 98) e del rame (Figura 99), che denotano una leggera significatività, con un coefficiente di determinazione (r^2) che spiega rispettivamente il 54,1% ed il 50,6% della variazione.

Se, invece, prendiamo in esame solo i campioni a prevalenza pelitica, i coefficienti di regressione lineare (di correlazione e di determinazione) "migliorano", pur restando, quasi sempre, nel campo della non-linearità, quasi a dimostrare che l'esame separato dei due gruppi di dati sia una scelta giusta. In particolare, nel caso di arsenico (Figura 93), mercurio (Figura 96) e piombo (Figura 98), le concentrazioni aumentano all'aumentare della percentuale di pelite (fino al 55%) e le due variabili sono direttamente correlate in maniera sicuramente significativa: l' r^2 per As è 0,547, per Hg 0,603 e per Pb 0,623.

La spiegazione di questo diverso comportamento tra elementi e tra sedimenti a diversa granulometria può essere trovata nei diversi fattori che influenzano questa matrice. Infatti, se da una parte vi può essere una diversa affinità dei singoli metalli con le componenti della frazione fine, dall'altra la stessa composizione chimica e mineralogica di queste particelle non è costante, dipendendo, per esempio, da apporti fluviali, che trasportano minerali argillosi, idrossidi di ferro e manganese, acidi umici e fulvici, in grado di complessare i metalli con legami più o meno stabili, piuttosto che da materiali di altra natura, provenienti da fenomeni di risospensione, di erosione e frammentazione di rocce, o, addirittura da apporti antropici (scarico Solvay), la cui composizione ed interazione è estremamente variabile.





Tutti i campioni (n = 30)

$y = -0,034x + 18,647$ correlaz. = -0,169

$r^2 = 0,028$ err.std. = 5,99

Campioni <55% pelite (n = 11)

$y = 0,298x + 9,279$ correlaz. = 0,739

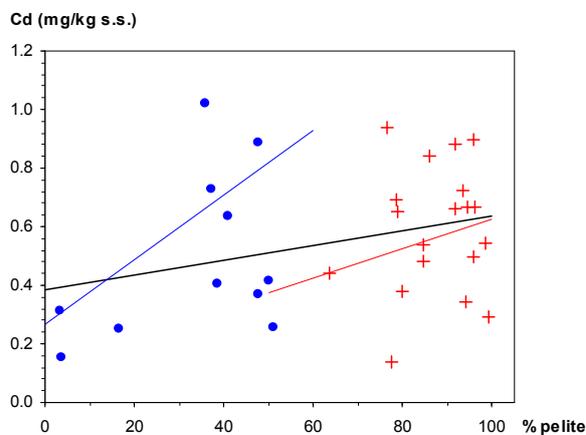
$r^2 = 0,547$ err.std. = 5,1024

Campioni >55% pelite (n = 19)

$y = 0,016x + 13,098$ correlaz. = 0,035

$r^2 = 0,001$ err.std. = 4,5316

Figura 93 - correlazione tra contenuto di arsenico (As mg/kg s.s.) e pelite (%) dal 2004 al 2007



Tutti i campioni (n = 30)

$y = 0,003x + 0,386$ correlaz. = 0,3

$r^2 = 0,09$ err.std. = 0,2369

Campioni <55% pelite (n = 11)

$y = 0,007x + 0,269$ correlaz. = 0,416

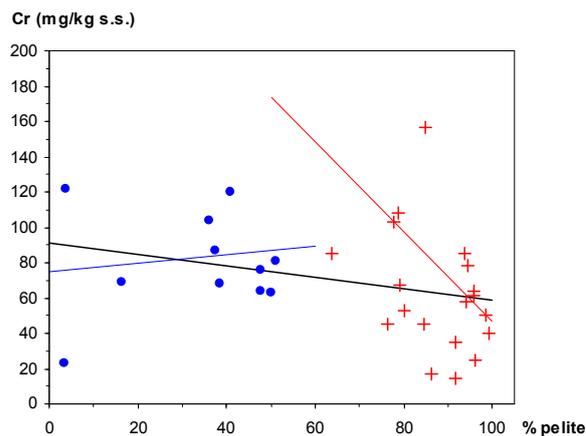
$r^2 = 0,173$ err.std. = 0,2711

Campioni >55% pelite (n = 19)

$y = 0,002x + 0,375$ correlaz. = 0,109

$r^2 = 0,012$ err.std. = 0,2233

Figura 94 - correlazione tra contenuto di cadmio (Cd mg/kg s.s.) e pelite (%) dal 2004 al 2007



Tutti i campioni (n = 30)

$y = -0,322x + 90,762$ correlaz. = -0,284

$r^2 = 0,081$ err.std. = 32,3261

Campioni <55% pelite (n = 11)

$y = 0,143x + 74,836$ correlaz. = 0,09

$r^2 = 0,008$ err.std. = 29,7255

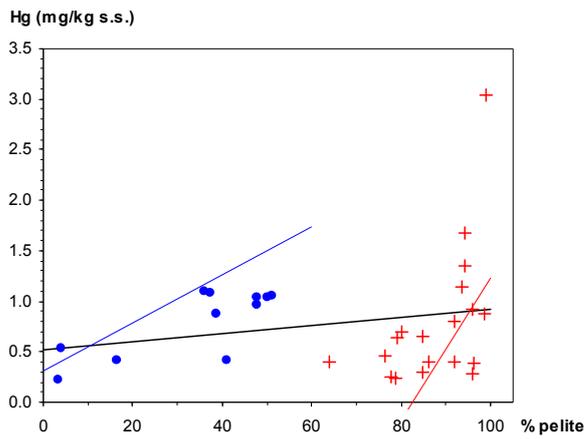
Campioni >55% pelite (n = 19)

$y = -1,271x + 173,925$ correlaz. = -0,349

$r^2 = 0,122$ err.std. = 33,5534

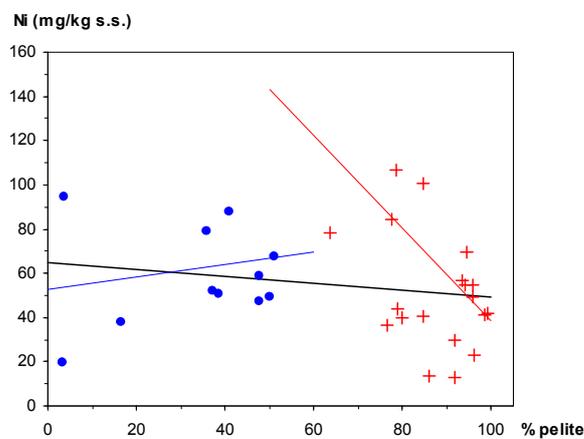
Figura 95 - correlazione tra contenuto di cromo totale (Cr mg/kg s.s.) e pelite (%) dal 2004 al 2007





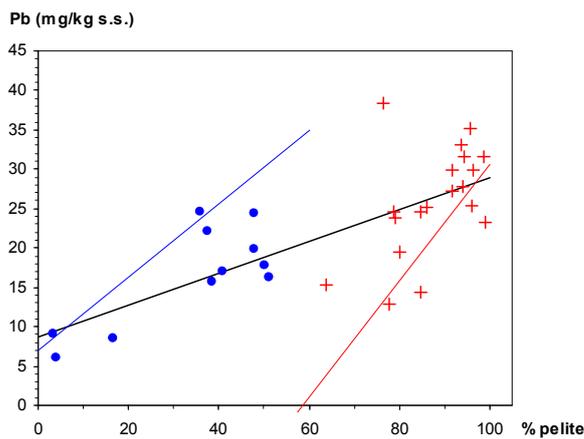
Tutti i campioni (n = 30)	
$y = 0,004x + 0,516$	correlaz. = 0,208
$r^2 = 0,043$	err.std. = 0,562
Campioni <55% pelite (n = 11)	
$y = 0,014x + 0,31$	correlaz. = 0,777
$r^2 = 0,603$	err.std. = 0,2173
Campioni >55% pelite (n = 19)	
$y = 0,035x + -2,289$	correlaz. = 0,498
$r^2 = 0,248$	err.std. = 0,6011

Figura 96 - correlazione tra contenuto di mercurio (Hg mg/kg s.s.) e pelite (%) dal 2004 al 2007



Tutti i campioni (n = 30)	
$y = -0,156x + 64,645$	correlaz. = -0,184
$r^2 = 0,034$	err.std. = 24,8363
Campioni <55% pelite (n = 11)	
$y = 0,165x + 52,981$	correlaz. = 0,133
$r^2 = 0,018$	err.std. = 23,1565
Campioni >55% pelite (n = 19)	
$y = -1,045x + 142,829$	correlaz. = -0,377
$r^2 = 0,142$	err.std. = 25,2166

Figura 97 - correlazione tra contenuto di nichel (Ni mg/kg s.s.) e pelite (%) dal 2004 al 2007



Tutti i campioni (n = 30)	
$y = 0,203x + 8,694$	correlaz. = 0,735
$r^2 = 0,541$	err.std. = 5,5697
Campioni <55% pelite (n = 11)	
$y = 0,28x + 6,967$	correlaz. = 0,79
$r^2 = 0,623$	err.std. = 4,0897
Campioni >55% pelite (n = 19)	
$y = 0,37x + -6,442$	correlaz. = 0,511
$r^2 = 0,261$	err.std. = 6,1354

Figura 98 - correlazione tra contenuto di piombo (Pb mg/kg s.s.) e pelite (%) dal 2004 al 2007

Tutti i campioni (n = 30)



Tutti i campioni (n = 30)	
$y^2 = 0,1306x + 8,42$	correlaz. = 0,5266
Campioni <55% pelite (n = 11)	
$y = 0,118x + 9,171$	correlaz. = 0,589
$r^2 = 0,347$	err.std. = 3,0325
Campioni >55% pelite (n = 19)	
$y = 0,05x + 17,795$	correlaz. = 0,094
$r^2 = 0,009$	err.std. = 5,2292

Figura 99 - correlazione tra contenuto di rame (Cu mg/kg s.s.) e pelite (%) dal 2004 al 2007

A parziale conferma della diversa natura di questi substrati, vi sono, per esempio, i valori negativi delle pendenze delle rette di regressione lineare per cromo (Figura 95) e nichel (Figura 97) che sembrano indicare una maggior concentrazione dei metalli nelle frazioni più grossolane, che farebbe pensare alla presenza di frammenti di rocce contenenti questi due metalli.

Infine, bisogna ricordare che, nel caso del mercurio, i campioni più contaminati risultano quelli raccolti in zone più al largo e, soprattutto, in direzione NW dallo scarico (R392), in virtù della circolazione locale, per cui le variazioni granulometriche sono fortemente dipendenti dall'apporto della Solvay (legati ai carbonati). Il fatto che anche il piombo mostri un andamento analogo (direttamente correlato) con questo set di dati granulometrici, potrebbe far ipotizzare una stessa provenienza (scarico Solvay), per quanto i valori assoluti siano di diversa entità.

7.2.3 Analisi tossicologiche

Dal punto di vista ecotossicologico i campioni di sedimento raccolti non hanno evidenziato alcun effetto tossico nei due test utilizzati (saggio algale su *D. tertiolecta* e test di bioluminescenza su *V. fischeri*), se si esclude il primo prelievo nella stazione 1S, che non sembra attribuibile a valori particolarmente elevati dei contaminanti presi in esame (metalli pesanti).

Questa completa assenza di tossicità, nonostante in molti casi si siano misurati valori di mercurio ed di altri metalli (cadmio, nichel) superiori ai livelli chimici limite, che sono stati individuati proprio sulla base di prove tossicologiche, indurrebbe a pensare che questi elementi sono in forma non biodisponibili, legati in modo forte al substrato, o che le specie chimiche prevalenti non abbiano effetto tossico: il mercurio inorganico, legato principalmente al particolato organico in sedimenti ossidati ed ai solfuri in sedimenti atossici è, in genere, quello più abbondante, mentre le specie organiche, tra cui il metilmercurio (considerato tra i composti più tossici e pericolosi), generalmente sono tra 0,01 e 1% rispetto al mercurio totale.



Tabella 33 - analisi ecotossicologiche (saggio algale su *D. tertiolecta* e test di bioluminescenza su *V. fischeri*) sui campioni di sedimenti (2004-2007)

Stazione	Test Organismo Criterio	Saggio di inibizione della crescita Alga: <i>Dunaliella tertiolecta</i>		Effetto inibitorio sull'emissione della luce Batterio: <i>Vibrio fischeri</i>	
		EC50 - 96 ore (%)	EC50 - 72 ore (%)	EC50 - 30 minuti (%)	EC50 - 30 minuti (U.T.)
	Data				
1S	27/04/2004		39,5	17,8	5,6
2S	27/04/2004		Eutrofizzante	Assenza tossicità	
3S	27/04/2004		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
4S	27/04/2004		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
5S	27/04/2004		67,5	Assenza tossicità	
S1	20/10/2004		n.d.	n.d.	
S2	20/10/2004		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
S3	20/10/2004		Presenza tossicità	Assenza tossicità	
S4	20/10/2004		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
S5	20/10/2004		Eutrofizzante	Assenza tossicità	
RO14 T	15/04/2005		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R392 T	15/04/2005		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R191 T	23/05/2005		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R192 T	23/05/2005		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
RO14 T1	10/10/2005	Eutrofizzante		Assenza tossicità	
RO14 T2	10/10/2005	Assenza tossicità		Assenza tossicità	
R392 T	10/10/2005	Eutrofizzante		Assenza tossicità	
R191 T	10/10/2005	Eutrofizzante		Assenza tossicità	
R192 T	10/10/2005	Eutrofizzante		Assenza tossicità	
RO14	22/08/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R191	22/08/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R192	22/08/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R392	22/08/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
RO14	17/10/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R191	17/10/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R192	17/10/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R392	17/10/06		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
RO14	16/02/07		Eutrofizzante	Assenza tossicità	
R191	16/02/07		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R192	16/02/07		Assenza tossicità	Assenza tossicità	
R392	16/02/07		Assenza tossicità	Assenza tossicità	



7.3 L'ELABORAZIONE DEI DATI 2001-07 SUI SEDIMENTI MARINI

Per avere un quadro complessivo delle informazioni disponibili sulla contaminazione dei fondali della zona compresa tra Cecina e Livorno, sono state raccolti e rielaborati tutti i dati provenienti dalle indagini di ICRAM (ICRAM, 2001; Mugnai *et al.*, 2002), da quelle svolte per il progetto MONIQUA (ARPAT, 2006b), in collaborazione tra ARPAT e CNR, dal programma di monitoraggio marino costiero della Regione Toscana (ARPAT, 2005, 2006a, 2007) e dalle attività oggetto della presente relazione.

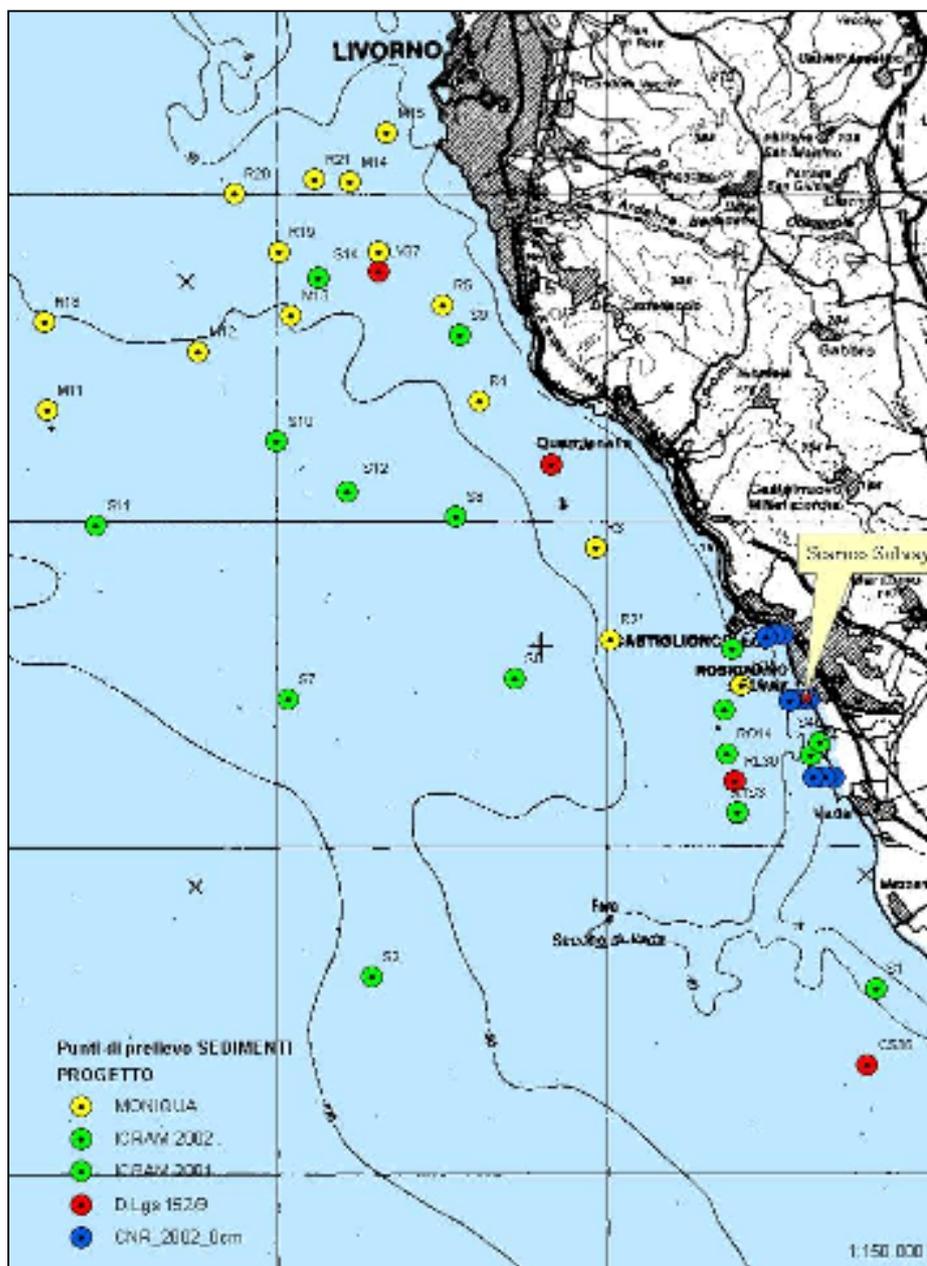


Figura 100 - rappresentazione georeferenziata dei punti di prelievo dei sedimenti dei diversi progetti utilizzati nelle successive elaborazioni

I dati analizzati, attraverso tecniche di geostatistica⁵, riguardano le concentrazioni in

⁵ Si ringrazia il collega Stefano Menichetti del Settore Tecnico SIRA della Direzione di ARPAT



mercurio dei sedimenti superficiali in un fascia costiera ampia 20 km, compresa tra la foce d'Arno e la foce del Cecina.

Le concentrazioni corrispondono a campioni dell'orizzonte più superficiale dei sedimenti marini, strato compreso tra 0 e 3 cm. Nel caso di più campioni, ripetuti nel tempo e sulla stessa verticale, le concentrazioni rispondono al limite di confidenza al 95° percentile della media dei valori.

7.3.1 Analisi dei dati

Le concentrazioni di mercurio rilevate nei sedimenti marini superficiali tra il 2001 ed il 2007 nella zona compresa tra la foce dell'Arno e la foce del Cecina mostrano (Figura 101) una distribuzione in classi di frequenza fortemente asimmetrica, con la maggior parte dei dati inferiori a 0,8 mg/kg s.s. (classi 0-0,374 e 0,374-0,759), con una media di 0,65 mg/kg s.s. inferiore alla mediana di 0,41 mg/kg s.s.

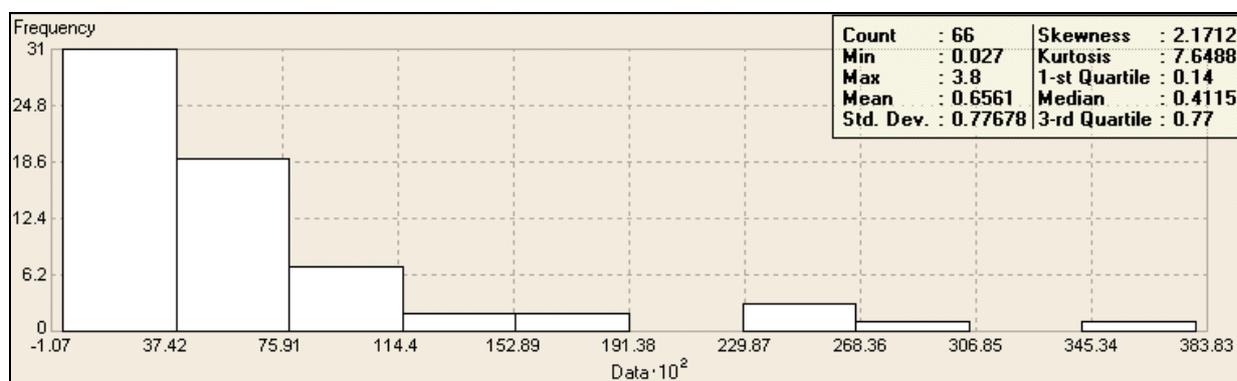


Figura 101 - distribuzione in classi di frequenza delle concentrazioni di mercurio rilevate nei sedimenti marini superficiali tra 2001 e 2007 nella zona compresa tra la foce dell'Arno e la foce del Cecina

Considerato il tipo di distribuzione (logaritmica), si è operata una trasformazione log-normale per ottenere una distribuzione normale (Figura 102), come confermata dal Normal Plot.

Per quanto riguarda l'analisi della distribuzione spaziale e l'individuazione di eventuali trend, è stata utilizzata una rappresentazione (Figura 103) georeferenziata (sugli assi x e y sono rappresentate le coordinate geografiche dei punti e sull'asse z sono poste le concentrazioni di mercurio) che permette di evidenziare:

- 1) una diminuzione delle concentrazioni in direzione SW, verso il largo
- 2) una curva a campana con valori massimi al centro lungo la costa esaminata

Entrambe queste tendenze sono in linea con quanto evidenziato in precedenza (vedi par. 7.1.2 e 7.2.2), in quanto le concentrazioni di mercurio aumentano allontanandosi in direzione NW dallo scarico Solvay fino alla zona di Quercianella per poi diminuire verso Livorno ed i valori massimi si ritrovano ad una certa distanza da riva.

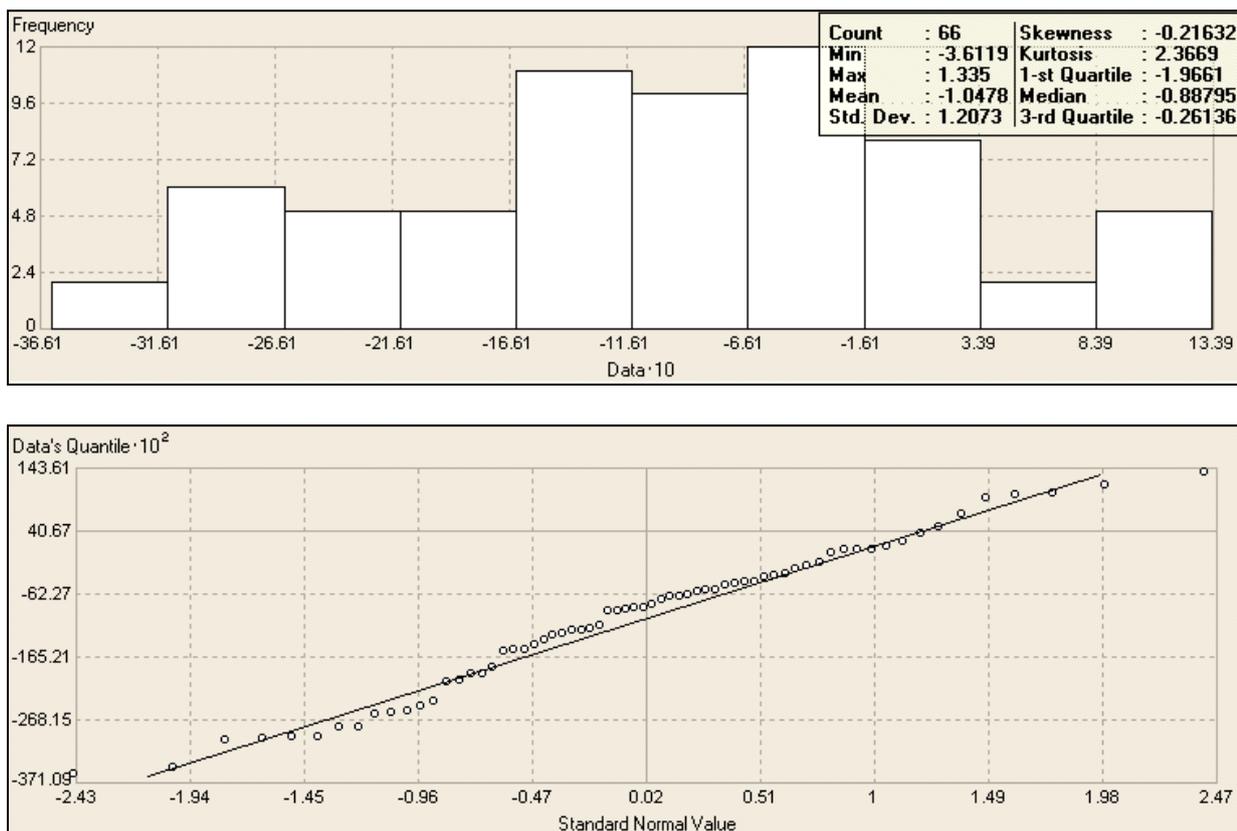


Figura 102 - distribuzione in classi di frequenza (in alto) e Normal plot (in basso), dopo trasformazione log-normale, delle concentrazioni di mercurio rilevate nei sedimenti marini superficiali tra 2001 e 2007 nella zona compresa tra la foce dell'Arno e la foce del Cecina

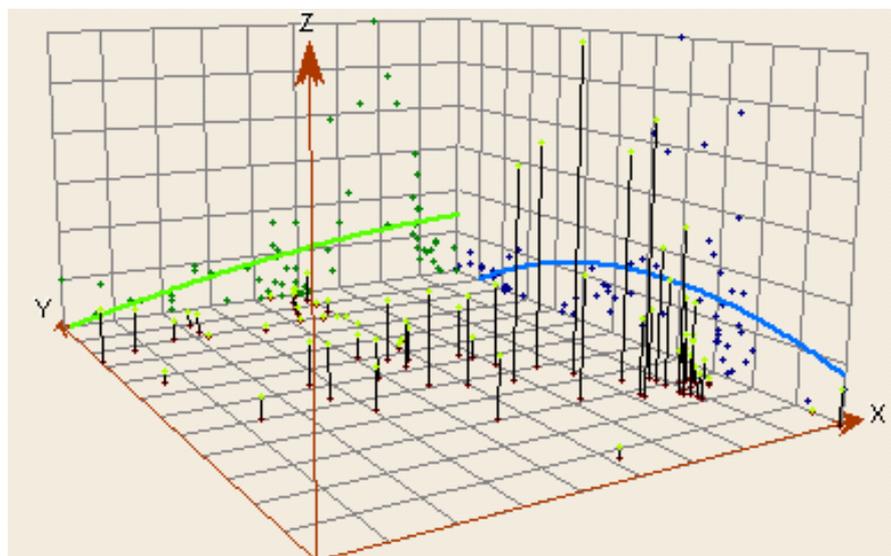


Figura 103 - rappresentazione georeferenziata (con evidenza dei trend spaziali) delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti marini superficiali tra 2001 e 2007 nella zona compresa tra la foce dell'Arno e la foce del Cecina



7.3.2 Interpolazione tramite metodo IDW (Inverse Distance Weighting)

La prima interpolazione effettuata con il metodo IDW ha ottenuto, tramite la cross-validation, una media degli errori di predizione pari a -0,017. In valore assoluto tramite la radice della media dei quadrati il parametro RMS è risultato pari 0,54.

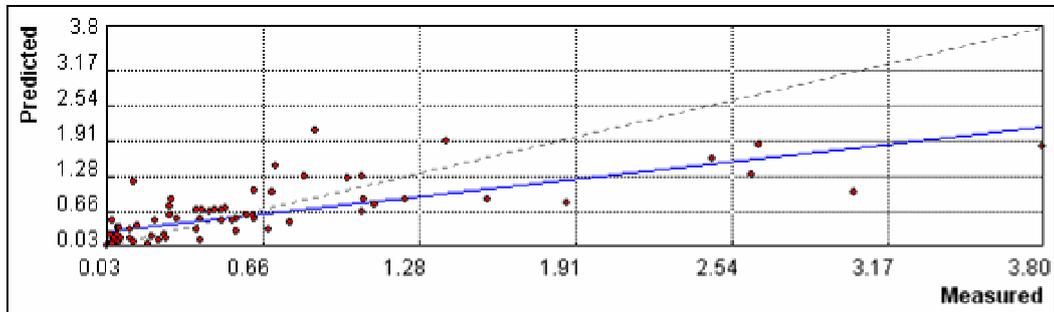


Figura 104 - Analisi della correlazione tra valori misurati e predetti tramite interpolazione IDW

7.3.3 Interpolazione tramite Kriging

Tenuto conto dell'analisi dei dati, le interpolazioni eseguite tramite Kriging sono state tre:

- 1) senza tenere conto di eventuali correzioni log normali e del trend
- 2) con la sola correzione log-normale
- 3) con correzione log-normale e del trend

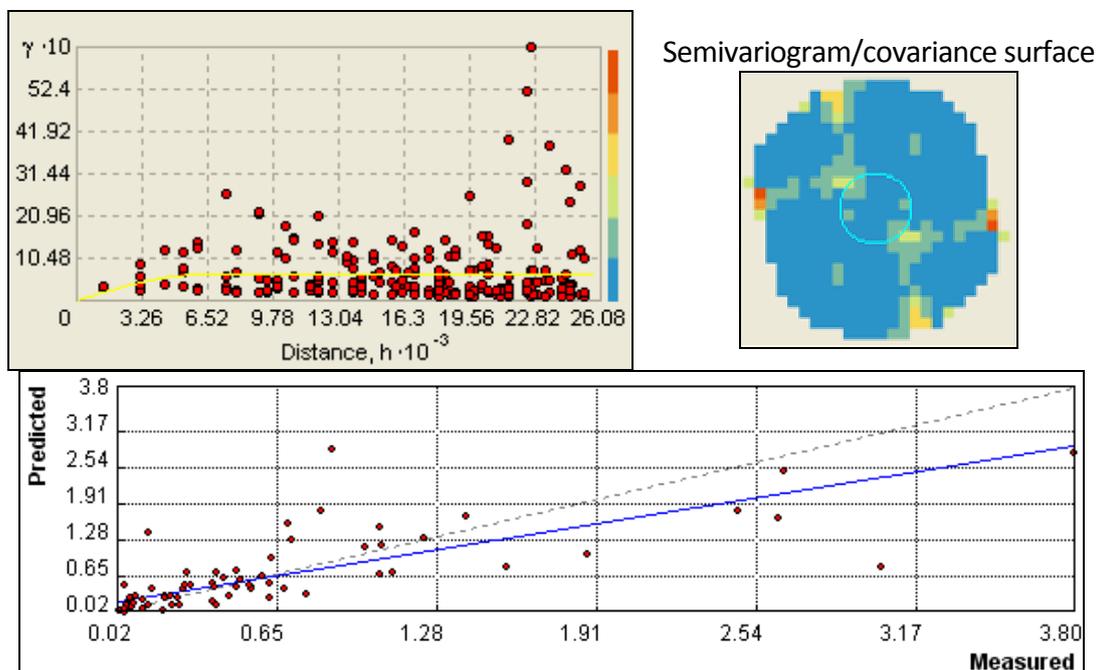


Figura 105 - Analisi della correlazione tra valori misurati e predetti tramite la prima interpolazione Kriging (senza trasformazione dei dati)

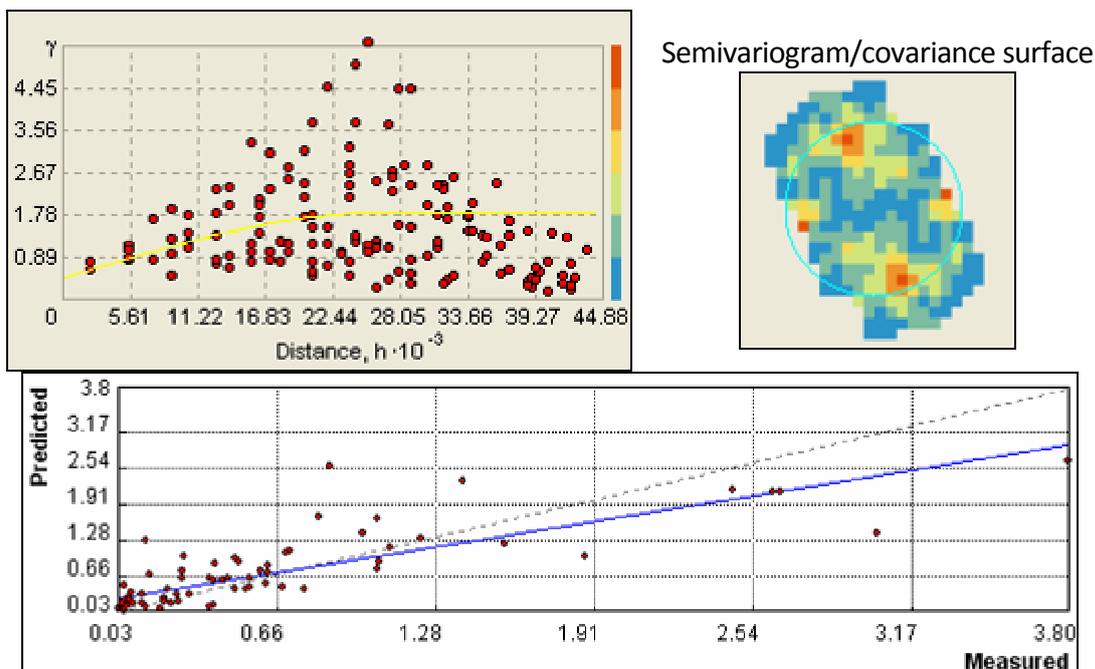


Figura 106 - Analisi della correlazione tra valori misurati e predetti tramite la seconda interpolazione Kriging (dopo trasformazione logaritmica)

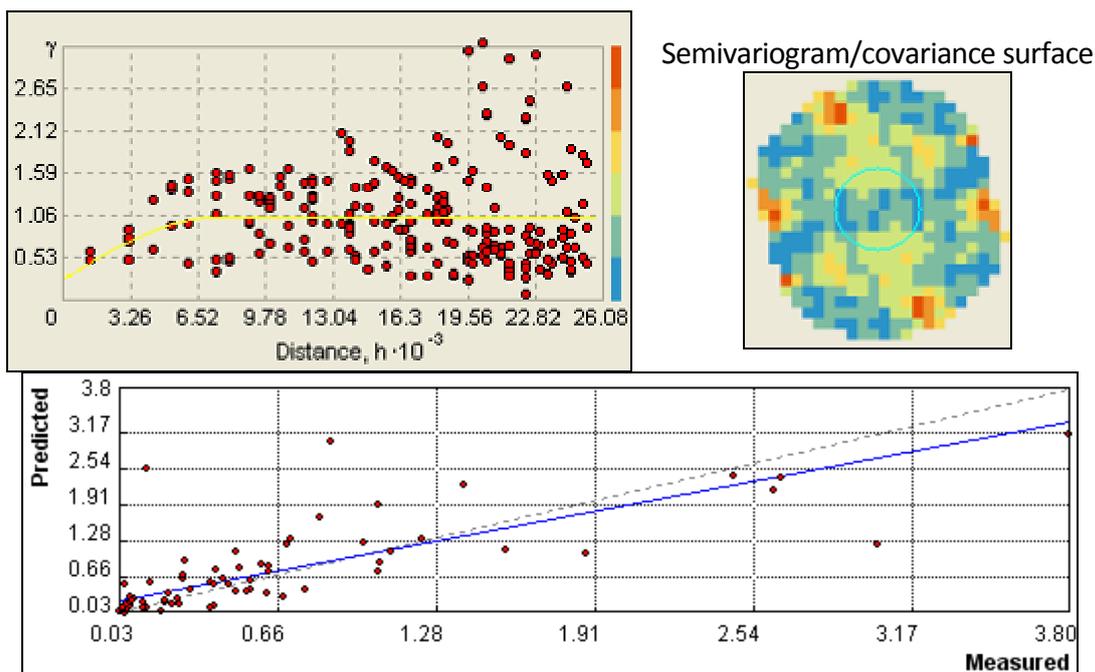


Figura 107 - Analisi della correlazione tra valori misurati e predetti tramite la terza interpolazione Kriging (dopo trasformazione logaritmica e Detrend di ordine 2)

Il risultato migliore, anche rispetto alla interpolazione IDW e valutato in termini di RMS dell'errore di predizione è stato ottenuto con la seconda interpolazione, tramite la sola trasformazione logaritmica.



Tabella 34 - coefficienti di struttura dei variogrammi e parametri statistici di validazione delle interpolazioni per le diverse trasformazioni operate sui dati

Trasformazioni	Nugget	Range (km)	Sill	Media Errori (mg/kg s.s.)	RMS
Nessuna	0,00	6,298	0,640	0,0089	0,5281
Logaritmica	0,45	26,996	1,385	0,0850	0,4754
Logaritmica e detrend di ordine 2	0,25	7,393	0,781	0,1096	0,5545

Da notare che la seconda interpolazione tramite kriging mostra un sensibile incremento dei parametri di struttura del variogramma.

Il parametro “range” che indica notevole continuità spaziale delle concentrazioni per distanze di oltre 25 km ben superiori ai 7 km ottenuti negli altri due casi, insieme al parametro “nugget”, che giustifica una maggiore dispersione e discontinuità spaziale a piccola scala della variabile, determinano, in conclusione, un andamento dei valori interpolati più attenuato e filtrato. A questo proposito, il risultato scelto è confrontato con l’interpolazione di tipo IDW: si può osservare (Figura 108) come risalti con maggiore evidenza in direzione NW una struttura plume di scala comparabile al range.

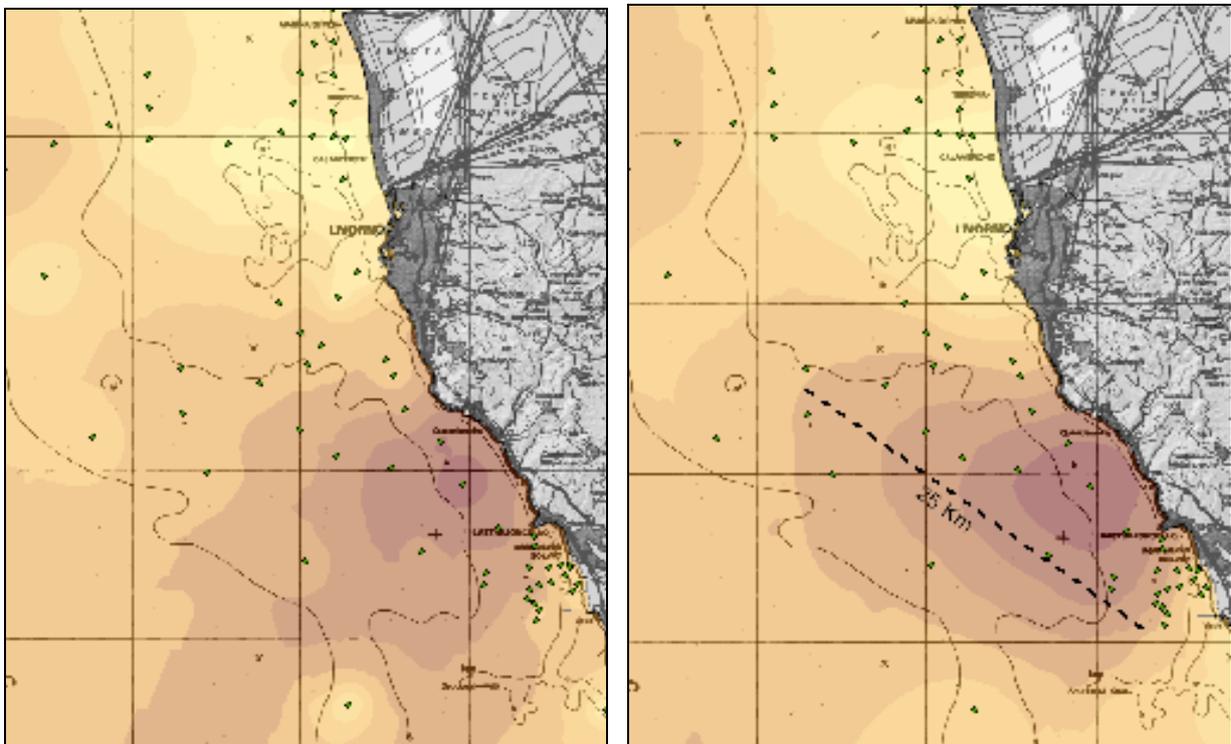


Figura 108 - mappa delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti superficiali (dati 2001-07): metodo di interpolazione IDW (a sinistra) e Kriging (a destra)

7.3.4 Elaborazione ed interpretazione

Il risultato finale (Figura 109) tiene conto, infine, con una legenda in scala di colori appropriata, del valore di LCB per il mercurio (0,3 mg/kg s.s.), dell’LCL (0,8 mg/kg s.s.) e del livello di contaminazione attuale (1 mg/kg s.s.) sicuramente attribuibile alla presenza dello scarico Solvay per il punto RO14, già indicato da ICRAM (ICRAM, 2001).

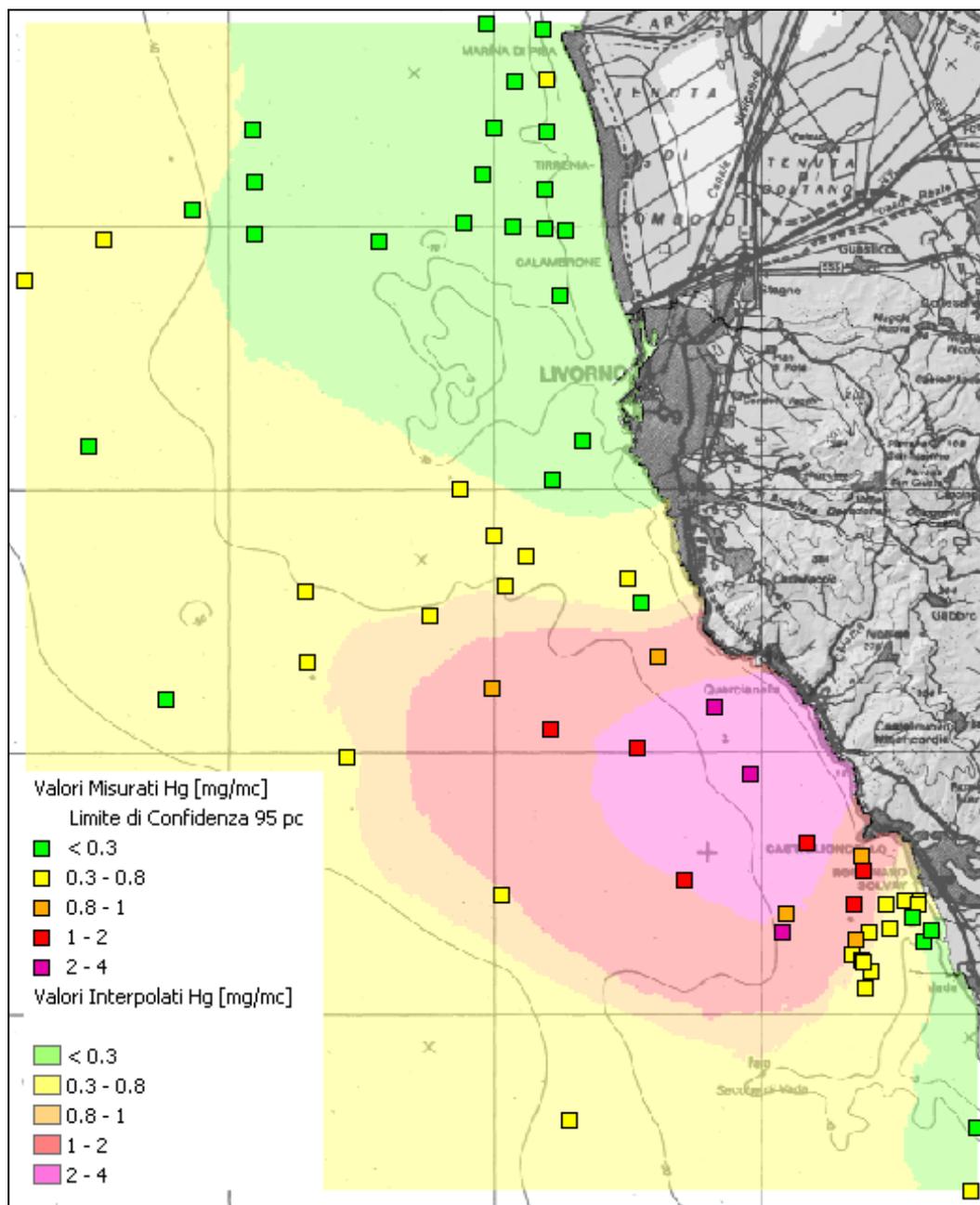


Figura 109 - distribuzione delle concentrazioni di mercurio (mg/kg s.s.) nei sedimenti marini superficiali (strato 0-3cm) compresi tra la foce dell'Arno e del Cecina: dati 2001-07

L'areale interessato da concentrazioni di mercurio nei sedimenti superficiali superiori a 0,8 mg/kg s.s. (tramite interpolazione kriging) è risultato pari a 258 km², quello con concentrazioni superiori a 1 mg/kg s.s. è di circa 191 km² e quello con i livelli più elevati (2-4 mg/kg s.s.) di 64 km². Questi stessi areali corrispondono ad un volume di sedimenti sicuramente contaminati (>1 mg/kg s.s.) di circa 5.730.000 m³ (considerando il solo strato superficiali di 3 cm), ai quali se ne dovrebbero aggiungere almeno altri 38.200.000 m³, relativi agli strati sottostanti fino a ca. 25 cm (nella carota RO14 di ICRAM si arriva a 1 mg/kg s.s. nello strato 24-27cm), dove il mercurio si è accumulato nel corso del tempo.

Tale enorme massa di sedimenti contaminati è il risultato dei continui apporti di materiali particellati da parte dello scarico Solvay, che, nel corso degli anni (dal 1940) ha riversato in mare quasi 13.000.000 di tonnellate (stimando una portata di 200.000 t/anno fino al 2001 ed



una di circa 130.000 tra 2001 e 2006). Questi consistenti apporti, costituiti in gran parte da particelle fini (carbonati) che tendono a rimanere in sospensione più a lungo e, quindi, vengono trasportati a maggiori distanze dal punto di immissione, possono giustificare gli elevati tassi di sedimentazione di tutta la zona. Infatti, se consideriamo che in altre zone del Tirreno, in un ambiente di piattaforma continentale con sedimentazione continua e indisturbata, è stato recentemente stimato (Iorio *et al.* 2007) un accumulo di sedimenti inferiore a 0,15 cm/anno, il contributo dello scarico Solvay dovrebbe essere da solo equivalente a tutti gli altri apporti naturali, comportando un accumulo di 0,3 cm/anno (vedi par. 7.1.2). Inoltre, il maggior tasso (>0,8 cm/anno) stimato nel periodo 1940-1987, potrebbe essere dovuto ad un maggior carico di materiali in sospensione sversato a mare dallo scarico Solvay.

7.4 IL CONTROLLO DEL BIOACCUMULO NEI MITILI

Il mitile (*Mytilus galloprovincialis*) è un mollusco bivalve filtratore ampiamente conosciuto come bioindicatore (bioaccumulatore) della contaminazione da metalli nelle acque marine e la concentrazione all'interno di questi organismi dipende strettamente dalla loro biodisponibilità e dalle vie di penetrazione. I mitili concentrano i metalli presenti nell'acqua di mare sia in forma disciolta, attraverso il sistema respiratorio (branchie) con un processo passivo, che particellata, attraverso l'assimilazione e l'assorbimento (processi attivi) delle particelle nutritive lungo il tratto digerente, e tendono ad eliminarli attraverso i processi di escrezione.

Numerosi parametri influenzano questi processi, sia biotici (taglia, peso, maturità sessuale e fisiologia degli individui; composizione del fitoplancton di cui si nutrono; tempo di residenza nell'apparato digerente; ecc.) sia abiotici (temperatura; carbonio organico disciolto; composizione e concentrazione del particolato in sospensione; ecc.). Questi fattori, insieme alle diverse forme (speciazione) in cui il metallo si trova in acqua (non solo organico o inorganico, ma anche le singole componenti chimiche), contribuiscono ad elevare grandemente la variabilità di queste misure.

Un modo per ridurre il peso di alcuni di questi fattori (soprattutto biotici) è quello di standardizzare il più possibile le condizioni sperimentali, utilizzando, per esempio, popolazioni di mitili, omogenee per taglia, peso e fase riproduttiva, attraverso una "stabulazione" per un tempo prestabilito (2-3 mesi) in apposite gabbie sospese nelle acque (a 6-10m di profondità) oggetto di indagine, come è stato fatto nell'ambito del progetto MONIQUA anche davanti allo scarico Solvay, nelle stazioni di Punta Lillatro e di Pietra Bianca.

I dati raccolti nella zona dello scarico Solvay sono stati confrontati con quelli del programma di monitoraggio costiero della Regione Toscana (ex L. 979/82 e D.lgs 152/99) nelle zone immediatamente a Nord (Livorno porto ed Antignano) ed a Sud (Marina di Cecina) dell'area di indagine, anche se le condizioni naturali (circolazione, apporti, geomorfologia, ecc.) ed antropiche variano in modo significativo⁶.

⁶ Le sigle dei punti di prelievo utilizzate nei grafici sono le seguenti: LV02 = Livorno porto – Molo Piloti; AT01 = Antignano – il Boccale; P.L. = Punta Lillatro; RL05 = Pontile Solvada; CS 05 = Marina di Cecina.



Tabella 35 - concentrazioni di metalli nella polpa dei mitili

Stazione	Data	As	Cr	Cd	Hg	Ni	Pb	Cu
		(µg/kg s.s.)						
Pontile Solvada (RL05)	18/03/04	21.371	629	4.871	164	4.806	5.887	9.274
Pontile Solvada (RL05)	21/09/04	9.143	700	7.429	368	7.571	6.829	7.929
Pontile Solvada (RL05)	30/03/05	27.249	1.058	9.524	564	11.508	6.614	10.979
Pontile Solvada (RL05)	19/09/05	13.214	705	1.268	341	2.625	3.929	5.366
Pontile Solvada (RL05)	31/03/06	19.026	877	39.610	600	30.455	4.766	7.208
Pontile Solvada (RL05)	20/09/06	17.059	559	3.375	157	3.985	1.397	3.088
Pontile Solvada (RL05)	30/03/07	20.000	1.180	11.400	394	7.900	4.980	6.060
Punta Lillatro - pre stabulazione	15/02/05	18.220	1.288	5.068	314	4.729	5.398	5.339
Punta Lillatro - post stabulazione	⁷							
Punta Lillatro	24/03/06	20.308	645	4.454	142	3.685	6.277	9.923
Punta Lillatro	09/10/06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pietra Bianca - pre stabulazione	15/02/05	38.197	1.295	7.295	2.951	6.811	9.016	81.803
Pietra Bianca - post stabulazione	22/03/05	17.727	1.200	3.227	238	5.073	7.118	12.455

Una prima osservazione di carattere generale è relativa al diverso comportamento dei vari elementi e della variazione nel corso del tempo e dello spazio⁸. Vi sono, infatti, punti che per alcuni elementi, mostrano valori sostanzialmente costanti nel periodo considerato (è il caso del rame nei mitili di AT01 e RL05) o poco variabili (cromo a P.L., mercurio a LV02 e RL05) ed altri, invece, dove le variazioni sono molto elevate tra i diversi prelievi (arsenico e mercurio a P.L., cromo a AT01 e RL05, piombo e rame a LV02). Altrettanto si può notare osservando la variazione spaziale dei singoli metalli, con elementi uniformemente distribuiti lungo la costa (cadmio e, in parte, piombo e mercurio), altri con un andamento più o meno definito (arsenico) ed altri, ancora, con variazioni elevate e apparentemente casuali.

Come si è detto, a causa dei diversi fattori che possono influire su queste concentrazioni, è difficile distinguere ciò che è determinato da alterazioni delle caratteristiche chimiche delle acque (inquinamento) dal contributo di misure non standardizzate su popolazioni naturali.

Nel progetto Interreg IIIA MONIQUA (ARPAT, 2006b) è stato osservato, per esempio, che la percentuale di polpa varia in funzione della taglia (intorno al 25% negli individui più piccoli ed oltre il 40% in quelli più grandi) e che, nell'intervallo dimensionale da 21 a 67 mm di lunghezza, tra analizzare mitili piccoli o grandi la concentrazione misurata può raddoppiare (rame e piombo), dimezzarsi (ferro e nichel), ridursi ad un quarto (vanadio) o altro ancora. Nello stesso progetto MONIQUA, inoltre, sono state evidenziate variazioni di quasi lo stesso ordine di grandezza attribuibile alla stagionalità (metabolismo) e l'errore possibile nel calcolo delle concentrazioni di metalli pesanti nei mitilia, dovuto a taglia e momento di prelievo, può essere anche superiore ad un ordine di grandezza.

⁷ Al controllo dopo circa 30 giorni non sono stati ritrovati gli impianti di stabulazione nella zona di Punta Bianca

⁸ nei grafici seguenti (Figura 110, Figura 111 e Figura 112) l'ampiezza della "scatola" è data dai limiti di confidenza (al 95%) dei dati, mentre le barre superiore ed inferiore rappresentano, rispettivamente, il valore massimo e minimo di concentrazione



Con tutte le cautele dovute (vedi sopra), si possono, comunque, analizzare in dettaglio i dati, cercando di cogliere eventuali analogie con altri matrici. In particolare, l'andamento dell'arsenico nei mitili, che mostra (Figura 110) un progressivo aumento sia in da Nord che da Sud verso la zona dello scarico (Punta Lillatro), è difficilmente spiegabile con solo i possibili errori dovuti al campionamento. Del resto, questo elemento, insieme al mercurio è quello che nei sedimenti marini superficiali ha mostrato gli aumenti più significativi verso la zona di Rosignano Solvay, anche se la causa di questo arricchimento è molto meno intuibile rispetto al mercurio.

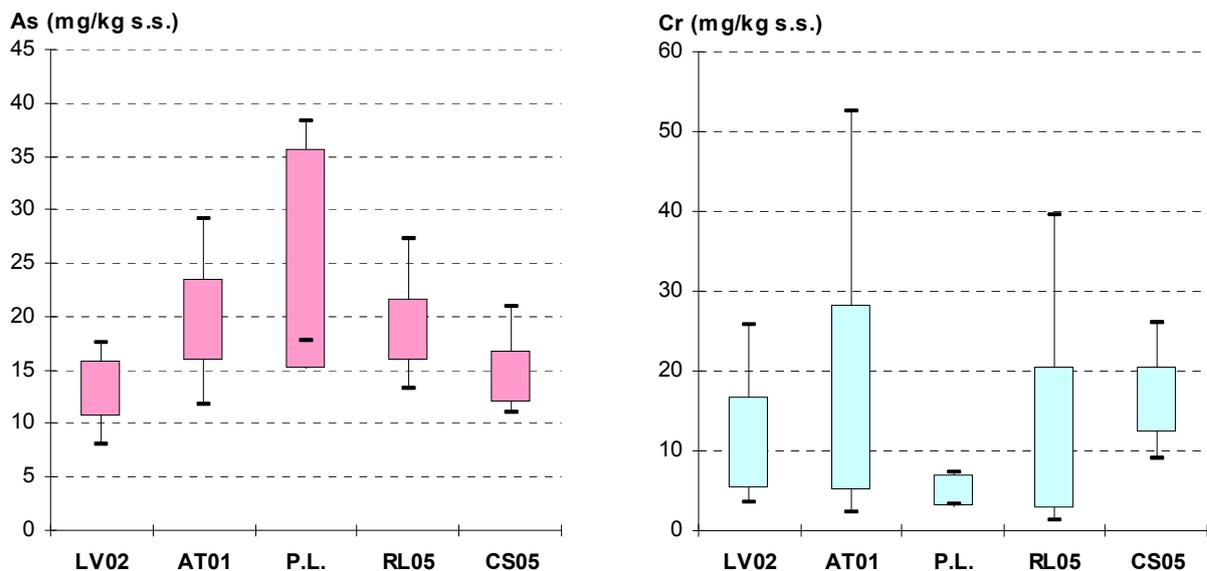


Figura 110 - concentrazione (mg/kg s.s.) di arsenico (a sinistra) e cromo (a destra) nella polpa dei mitili nel periodo 2004-07 lungo la costa livornese (da Nord a Sud)

Soffermando l'attenzione sull'apporto maggiormente riconducibile allo scarico Solvay, quello, cioè, relativo al mercurio, possiamo notare (Figura 111) che vi è un apparente aumento delle concentrazioni nei mitili raccolti presso Punta Lillatro (P.L.). In realtà, ciò è determinato da un solo campione, quello del marzo 2006, quando proprio arsenico e mercurio raggiungono il massimo valore tra tutti i campioni esaminati, ben al di sopra di qualsiasi altro: As = 38,197 mg/kg s.s. e Hg = 2,197 mg/kg s.s. L'eccezionalità di questi valori fa sì che, soprattutto per il mercurio, la situazione cambi sensibilmente, se si dovesse non tener conto di questo campione, con addirittura una diminuzione a P.L. rispetto alle zone limitrofe. È da notare, poi, come le concentrazioni di mercurio siano mediamente più elevate nella zona di Marina di Cecina (CS05), probabilmente a causa degli apporti fluviali del bacino del Cecina.

Per avere utili termini di confronto, in termini di valori assoluti di concentrazione di mercurio nei mitili, occorre riferirsi, da una parte, a quelli raccolti in questa zona nel recente passato, in quelli provenienti da altre zone del Mediterraneo nord-occidentale e, dall'altra, a quanto previsto dalla normativa.

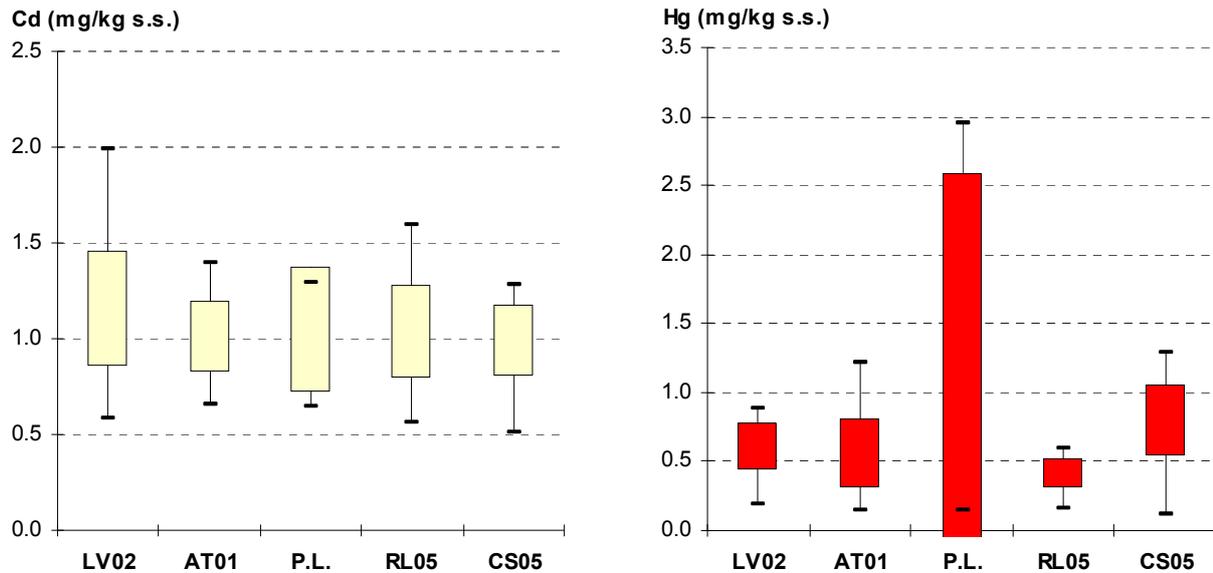


Figura 111 - concentrazione (mg/kg s.s.) di cadmio (a sinistra) e mercurio (a destra) nella polpa dei mitili nel periodo 2004-07 lungo la costa livornese (da Nord a Sud)

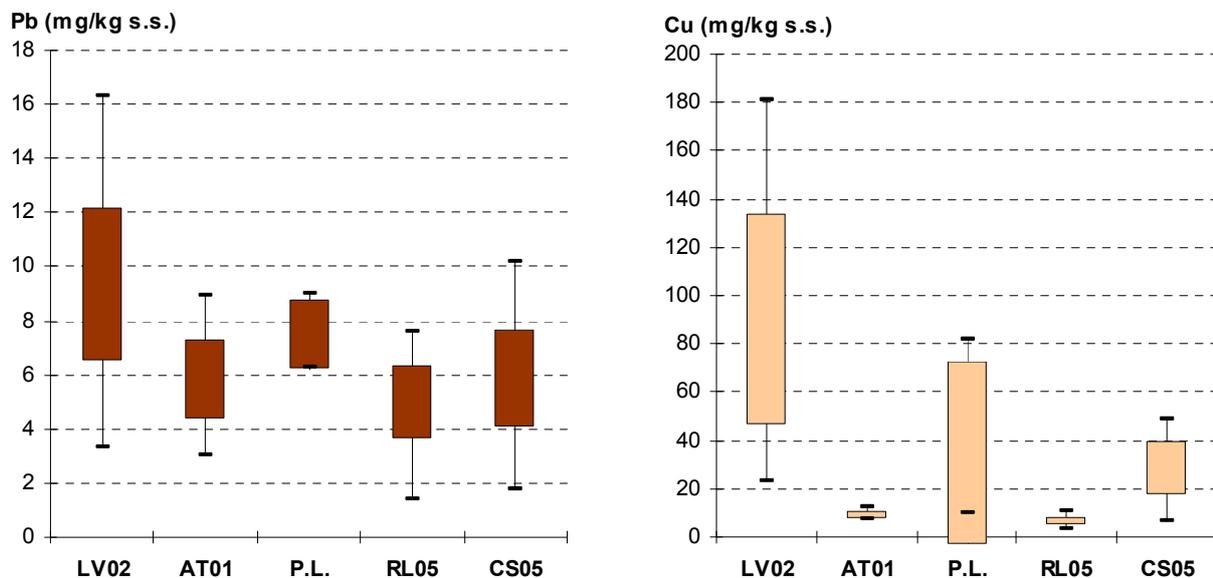


Figura 112 - concentrazione (mg/kg s.s.) di piombo (a sinistra) e rame (a destra) nella polpa dei mitili nel periodo 2004-07 lungo la costa livornese (da Nord a Sud)

Negli anni '80 venivano proposti valori medi di concentrazione di mercurio nei mitili del Mediterraneo nord-occidentale intorno a 0,1-0,2 mg/kg p.u. (0,232 \pm 0,596 mg/kg p.u. in Zafiropuolos, 1986; 0,094 mg/kg p.u. in Thibaud, 1986), che corrispondono a valori di 0,5-1,0 mg/kg s.s.⁹

Successivamente, l'Agenzia Europea per l'Ambiente (AEA, 2000), utilizzando i dati del programma MED POL Phase II (1975-1999), ha confermato questo stesso ambito (0,4-1,3 mg/kg

⁹ utilizzando un rapporto di concentrazione su p.s.=5 p.u., come proposto in OSPAR Commission, 2005



s.s.) ed il MATTM, tramite il piano di monitoraggio nazionale 1996-99¹⁰, ha riscontrato valori inferiori a 0,5 mg/kg s.s.

Nella normativa italiana, il D.Lgs 152/06 nella parte dedicata alla conformità delle acque destinate alla vita dei molluschi (tab. 1/C dell'All. 2 alla parte Terza) si riporta, per il mercurio nella polpa dei molluschi, un limite di 0,5 ppm sul peso fresco, che corrisponderebbe a ca. 2,5 mg/kg s.s.

In una recente proposta di direttiva europea¹¹, viene indicato un valore limite (0,02 mg/kg p.u. = 0,1 mg/kg s.s.) per le concentrazioni di metilmercurio all'interno dei tessuti di pesci, molluschi, crostacei e altro biota, ma, considerando che questa forma è generalmente la meno abbondante negli organismi (per quanto di gran lunga la più pericolosa), si può ritenere, a nostro giudizio, cautelativo un valore intorno a 2-3 mg/kg s.s.

ARPAT, a partire dal 1997, nell'ambito dei programmi di monitoraggio marino costiero svolti per conto della Regione Toscana e finanziati dal MATTM sulla base della L. 979/82, ha raccolto un gran numero di informazioni sulle concentrazioni di metalli ed altri inquinanti nelle popolazioni naturali (o stabulati) di mitili lungo la costa toscana.

Bisogna premettere che, tra il 1997-2000 ed il 2001-06, sono avvenute alcune piccole modifiche nella metodica di analisi (liofilizzazione e altro) e nelle strumentazione utilizzata, che hanno consentito sensibili miglioramenti nella qualità dei dati prodotti. Tali modifiche possono giustificare la maggior variabilità intrinseca (nella Figura 113 rappresentata come ampiezza delle barre colorate, i cui limiti corrispondono all'intervallo di confidenza al 95%) del primo triennio, che non permette di apprezzare piccoli trend, come nel successivo periodo e, forse, anche le concentrazioni mediamente più elevate.

Al di là di ciò, è bene evidente (Figura 113), per esempio, l'anomalia da mercurio di tutta la zona dell'Argentario (Porto Santo Stefano e Ansedonia), causata sia dalle note caratteristiche geochimiche della zona sia dalla contaminazione proveniente dall'interno della Laguna di Orbetello (il Canale di Ansedonia è il principale emissario verso il mare), a sua volta determinata dall'attività mineraria (attualmente cessata) nel settore di Ponente.

Altro aspetto sempre presente è l'aumento relativo che si ha nei mitili che risiedono nelle acque marine prospicienti la foce del Cecina, del quale lo stesso corso d'acqua dovrebbe essere il principale fattore di arricchimento, tutto o in parte di origine naturale. In particolare, nel 2001-06 la maggior continuità spaziale dei punti di controllo tra la foce dell'Arno e Cecina mostra chiaramente il trend di progressivo aumento da Nord verso Sud delle concentrazioni di mercurio, con il particolare significativo di un valore massimo a Rosignano Lillatro (1,66 mg/kg s.s.), inferiore solo a quelli di Ansedonia.

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

¹⁰ http://www.sidimar.ipzs.it/new2007/elementi_analisi.jsp#metalli

¹¹ COM(2006)397 - Proposta di Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque e recante modifica della direttiva 2000/60



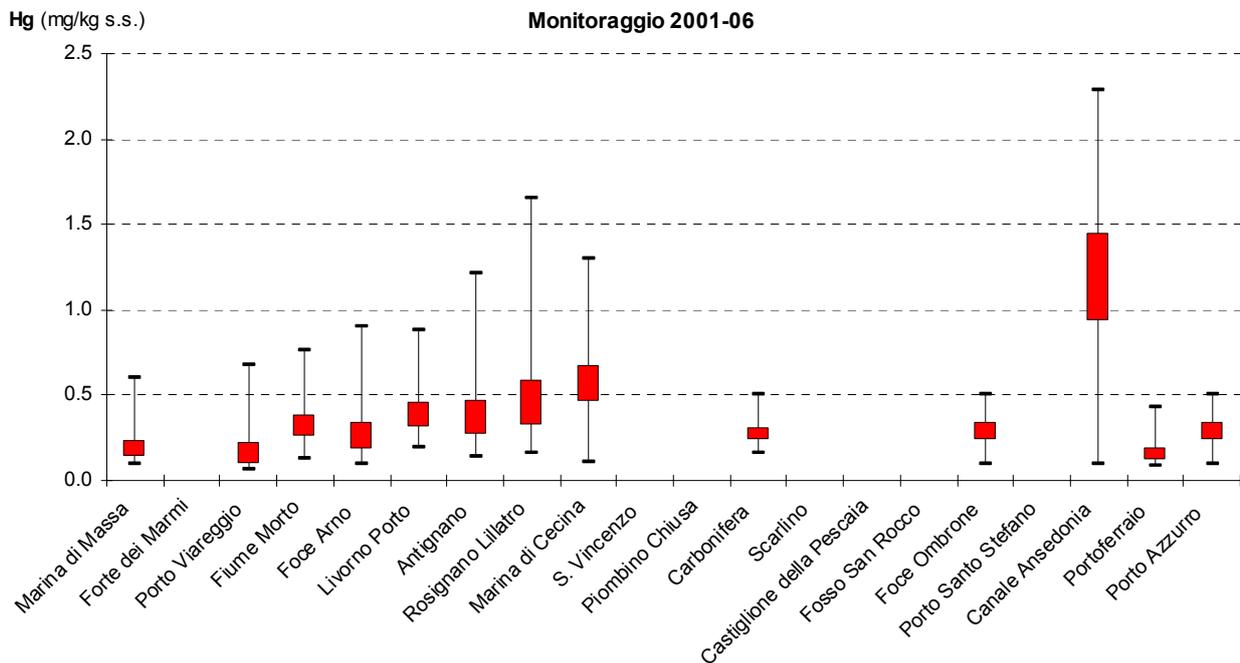
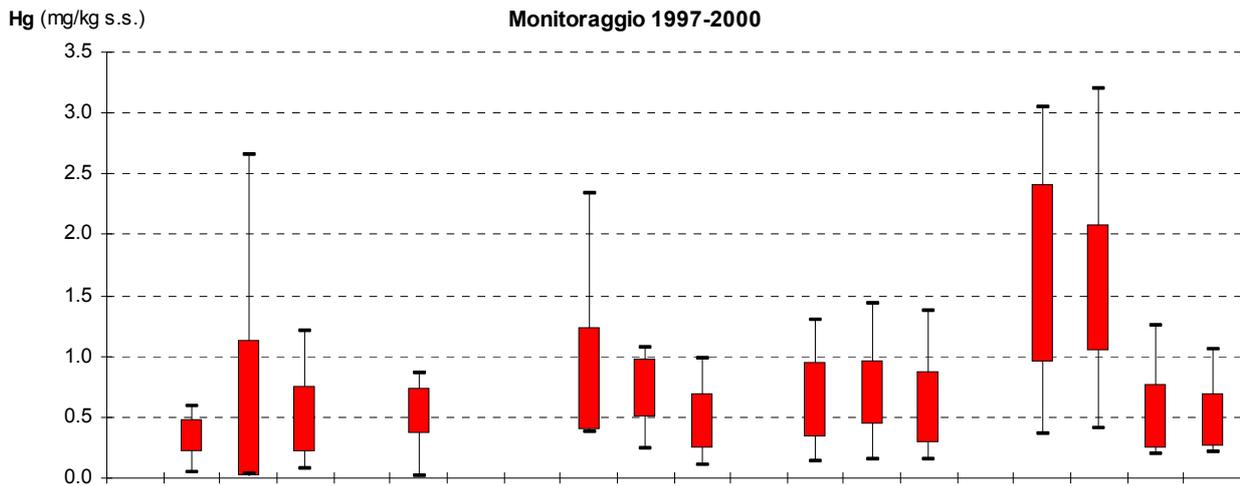


Figura 113 - concentrazioni di mercurio (mg/kg s.s.) nei mitili raccolti nel periodo 1997-2000 (sopra) e 2001-06 (sotto) lungo al costa toscana nell'ambito del monitoraggio marino costiero ex L. 979/82.



8 CONCLUSIONI

8.1 L'INFLUENZA DELLO SCARICO SOLVAY SUGLI ECOSISTEMI COSTIERI

Dal punto di vista delle caratteristiche termoaline, al di là delle variazioni di tipo stagionale (stratificazione estiva, termocline, ecc.) tipiche di acque costiere del Mediterraneo occidentale e di tipo interannuale, possiamo notare, utilizzando i dati dei diversi anni, come le stazioni più vicine alla costa e, quindi, al punto di immissione in mare dello scarico Solvay (A1, B1, C1 e D1) mostrino spesso valori nettamente distinti dalle altre, con un gradiente costa-largo più o meno evidente. In particolare, confrontando le medie dei dati raccolti nelle diverse campagne stagionali tra il 2004 ed il 2006 (Figura 114 e Figura 115), si segnalano due diversi tipi di anomalie relative alle stazioni sotto costa, quando si hanno in superficie acque più fredde e salate (in inverno-primavera) oppure più fredde e meno salate (in autunno), con conseguenti profili ad andamento opposto.

Procedendo verso il largo, lungo le diverse direttrici su cui sono state allineate le stazioni di controllo (A1-A2, B1-B5, C1-C4, D1-D4), al di là di circa 2-3km di distanza dalla costa la salinità tende a riallinearsi verso valori tipici del periodo: fanno eccezione le prime stazioni (A1 e A2) che sono molto lontane dallo scarico (rispettivamente 3 e 5,5km), mentre per tutte le altre si possono chiaramente individuare, nelle diverse stagioni, quelle influenzate da apporti di acque estranee (B1-B3, C1-C2/C3, D1-D3) dalle altre. In genere, in autunno il gradiente sia termico che alino arriva ad una maggior distanza (oltre i 3-4 km), come se la massa di acqua in arrivo fosse più cospicua o avesse caratteristiche ancor più differenziate rispetto alle normali acque marine di questa zona.

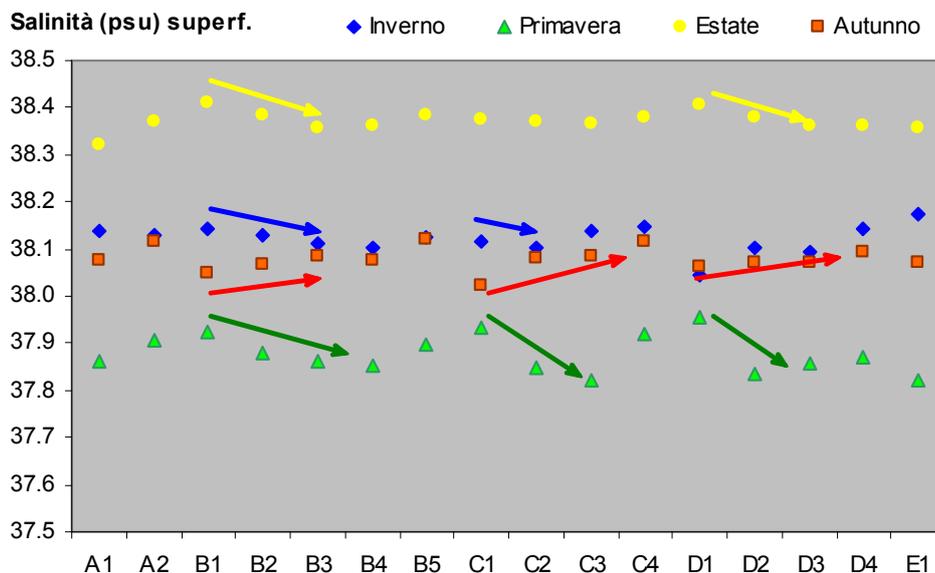


Figura 114 - medie stagionali (2004-07) di salinità (psu) nello strato di acqua superficiale (0,5m) nelle diverse stazioni di monitoraggio

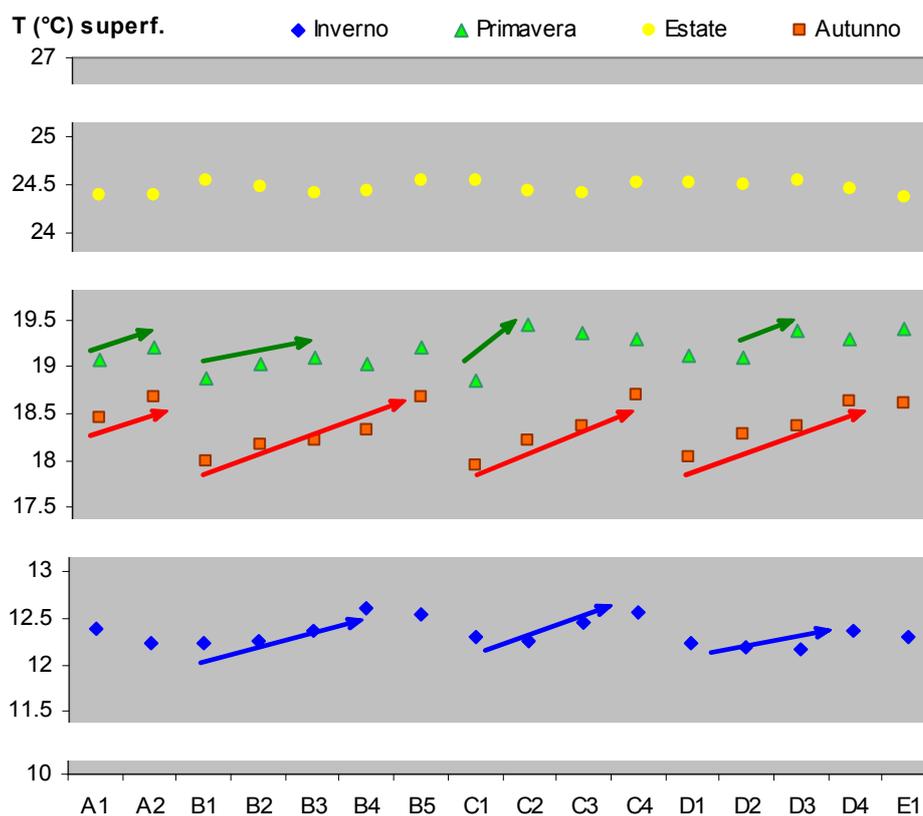


Figura 115 - medie stagionali (2004-08) di temperatura (°C) nello strato di acqua superficiale (0,5m) nelle diverse stazioni di monitoraggio

È interessante notare che, presupponendo che le acque marine superficiali a minor temperatura siano influenzate da apporti terrigeni, le salinità più elevate nel periodo inverno-primaverile di ogni anno trovano un andamento corrispondente con il contenuto di solidi sospesi nello scarico Solvay, che appare massimo nel periodo dicembre-maggio di ogni anno. La presenza di un particolato in concentrazioni elevate, proveniente come residuo dei cicli produttivi dello stabilimento Solvay, potrebbe essere accompagnata anche da un analogo aumento di sali inorganici disciolti. Queste considerazioni, però, non possono essere confermate dai dati di solidi sospesi in mare, che non mostrano, allo stato attuale, tendenze temporali (stagionali o altro), anche se, dal punto di vista spaziale, sembra che i valori più elevati siano raggruppati nella zona più prossima allo scarico.

In effetti, però, anche dal punto di vista trofico le maggiori concentrazioni di azoto (sia come nitrati che come azoto totale) si riscontrano mediamente nelle stazioni più vicine allo scarico, soprattutto in A1, in C1 e (meno) in D1. L'andamento stagionale è meno evidente e talvolta si hanno aumenti più pronunciati in autunno di quanto non lo siano in primavera o inverno: il fatto che queste acque autunnali apportino un maggior carico trofico relativo potrebbe essere messo in relazione alle diverse caratteristiche fisiche, indicando una diversa origine da quelle del periodo inverno-primaverile. A questa maggior disponibilità di elementi nutritivi non corrisponde una conseguente crescita della biomassa fitoplanctonica: vi è una netta differenza della struttura e dell'abbondanza fitoplanctonica a livello stagionale (primavera e autunno appaiono ben distinte), ma non si evidenziano relazioni con la distanza dal refluo della Solvay.



Un ulteriore indicazione, infine, dell'impatto, che il refluo dello stabilimento Solvay ha sull'ambiente marino circostante, può essere fornita dall'elevata variabilità spaziale dei popolamenti macrozoobentonici anche su scala relativamente piccola. Infatti, tale condizione deriva da una frammentazione della comunità in "patches", associata a variazioni locali nella tessitura del substrato, la cui granulometria è fortemente influenzata dall'apporto di particolato antropico e, quindi, piuttosto variabile, come dimostrano anche i dati diretti. Questa situazione rende difficile ogni altra interpretazione su variazioni di tipo stagionale e temporale delle biocenosi di fondo (almeno con dati di pochi anni), ma non è da sottovalutare ciò che è accaduto nella seconda campagna del 2006, quando la stazione A1 è risultata completamente defaunata, fenomeno mai verificato prima che potrebbe essere stato causato da un ricoprimento del sedimento con conseguente "soffocamento" delle biocenosi presenti.

8.2 LA CONTAMINAZIONE DA MERCURIO

Come abbiamo visto, attraverso lo scarico dello stabilimento Solvay di Rosignano si stima che oltre 400 tonnellate di mercurio (tra forma disciolta e particellata) nel corso degli ultimi 65 anni siano stati riversati nel mare antistante, a partire dall'avvio dell'impianto cloro-alcali (1940), con un abbattimento (relativo) solo dopo l'entrata in funzione di sistemi di abbattimento sui reflui industriali (anni '80). Questo apporto inquinante si è concentrato nei sedimenti marini e, a causa della circolazione generale e locale (vortice ciclonico all'altezza del promontorio di Calafuria), che influenza il trasporto solido di tutto questo tratto di mare, si è accumulato nel settore a NW di Rosignano Solvay (tra Quercianella e Castiglioncello).

L'areale (calcolato sulla base dei dati ICRAM 2001-02 e ARPAT 2005-07 tramite interpolazione kriging) interessato da concentrazioni di mercurio nei sedimenti superficiali superiori a 0,8 mg/kg s.s. (Livello Chimico Limite indicato da MATTM) è risultato pari a 258 km², quello con concentrazioni superiori a 1 mg/kg s.s. (concentrazione dei sedimenti superficiali inquinati rilevata negli anni '80) è di circa 191 km² e quello con i livelli più elevati (2-4 mg/kg s.s.) di 64 km². Questi stessi areali corrispondono ad un volume di sedimenti sicuramente contaminati (>1 mg/kg s.s.) di circa 5.730.000 m³ (considerando il solo strato superficiale di 3 cm), ai quali se ne dovrebbero aggiungere almeno altri 38.200.000 m³, relativi agli strati sottostanti fino a ca. 25 cm (nella carota RO14 di ICRAM lo strato 24-27cm mostra ancora concentrazioni di 1 mg/kg s.s.), dove il mercurio si è accumulato nel corso del tempo. Con il nuovo piano di monitoraggio, che prevede una specifica campagna di prelievo dei sedimenti marini su tutto l'areale interessato, con analisi a diverse quote (5-6 tra strato superficiale e quello a -50cm) delle carote, è presumibile che i limiti ed i volumi vengano meglio valutati, così come il legame con lo scarico Solvay.

Una parte di questo mercurio, evidentemente quello biodisponibile, è stato nel corso del tempo trasferito alla rete trofica degli ecosistemi marini, anche se il fenomeno del bioaccumulo attualmente è, probabilmente, inferiore a quello di 15-20 anni fa: direttamente da quello in soluzione o in sospensione nella colonna d'acqua o, più verosimilmente, dalle elevate concentrazioni nei primi strati di sedimento, il mercurio è stato assorbito sia negli organismi vegetali (*Posidonia oceanica*) che animali di diversi livelli trofici (mitili, patelle, granchi, pesci di fondo). Pur restando da chiarire molti aspetti del bioaccumulo e della biomagnificazione lungo la catena trofica, che potrebbero avere ripercussioni anche sulla salute umana (attività di pesca e consumo di prodotti ittici), oltre che sugli stessi ecosistemi marini, si deve sottolineare come i test ecotossicologici utilizzati (saggio algale su *D. tertiolecta* e test di bioluminescenza su *V. fischeri*) non abbiano quasi mai evidenziato positività di effetti tossici.



In considerazione del fatto che, a luglio 2007, l'impianto a celle di mercurio ha definitivamente cessato la sua attività, sostituito con uno, sicuramente meno impattante da questo punto di vista, a celle a membrana, è presumibile che si potranno vedere miglioramenti nei prossimi anni. Se da un lato questa ipotesi potrà essere verificata in tempi relativamente brevi per le componenti (fisiche, chimiche e biologiche) non legate al sedimento, anche perché entro la fine del 2008 dovrebbe essere fortemente ridotto l'apporto complessivo dello scarico (-70% dei solidi residui e minor portata idrica), dall'altro, visti i tassi di sedimentazione ed i meccanismi di bioaccumulo, per le comunità bentoniche e, più in generale, per l'intero ecosistema marino si dovrà attendere ben più a lungo. Per questo è estremamente importante poter pianificare fin da ora (a pochi mesi dalla scadenza della convenzione, a aprile 2008) le future attività di monitoraggio marino, che siano coerenti con le problematiche evidenziate, con gli obiettivi dell'Accordo di Programma (il cui termine ultimo è attualmente il 31/12/2015) e con i tempi di risposta delle componenti naturali.



9 BIBLIOGRAFIA

- AEA (2000) - Stato e pressioni sull'ambiente marino e costiero del Mediterraneo. Agenzia Europea per l'Ambiente, Copenaghen: 44 pp.
- 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. ARPAT, Firenze, marzo 2007: 85 pp.
- Astraldi M., Borghini M., Galli C., Gasparini G.P., Lazzoni E. (1992) - La circolazione nel Canale di Corsica durante l'estate. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A*, 102, suppl.: 9-21.
- Astraldi M., Gasparini G.P. (1986 a) - Observation of pressure and wind fields over the Ligurian and Tyrrhenian Sea (West Mediterranean). *Meteor. and Atmosph. Phys.*, 35: 139-148
- Astraldi M., Gasparini G.P. (1986 b) - La circolazione costiera nel mar Ligure orientale. *Boll. Mus. Biol. Univ. Genova*, 52, suppl.: 317-331.
- Astraldi M., Gasparini G.P. (1992) - The seasonal characteristics of the circulation in the North Mediterranean Basin and their relationship with atmospheric-climatic conditions. *J. of Geophys. Res.*, 95 (C2): 1515-1522.
- Auteri R., Baino R., Reale B. (1989) - *A case of mercury concentration in fish and human*. Consorzio Regionale di Idrobiologia e Pesca, Livorno, dati non pubblicati.
- Bacci E., Baldi F., Bargagli R., Gaggi C. (1986) - Recovery trends in a mercury-polluted marine area. *FAO Fisheries Report*, 325, Suppl.: 20-28
- Baldi F., Bargagli R. (1984) - Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkali plant: distribution and availability of the metal. *Sci. Total Environ.*, 37: 1-12
- Baldi F., D'Amato M.L. (1986) - Mercury pollution in marine sediment cores near cinnabar deposits and a chlor-alkali plant. *Sci. Total Environ.*, 57: 111-120
- Barghigiani C., Ferrara R., Seritti A., Petrosino A., Masoni A., Morelli E. (1981) - Determination of reactive, total and particulate mercury in the coastal waters of Tuscany (Italy) by atomic fluorescence spectrometry. *Proc. V^{es} Journees Etud. Pollutions*, Cagliari (Italy), C.I.E.S.M. 1980: 127-130.
- Bianchi C.N., Morri C. (1985) - I policheti come descrittori della struttura trofica degli ecosistemi marini. *Oebalia*, 11: 203-214.
- Boudouresque C.F. (1971) - Méthodes d'étude qualitative et quantitative du benthos (en particulier du phytobenthos). *Tethys*, 3(1): 79-104.
- Boudouresque C.F., Cinelli F. (1976) - Le peuplement algal des biotopes sciaphiles de mode battu en Méditerranée occidentale. *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 40: 433-459.



- Boudouresque C.F., Luck (1972) - Recherches de bionomie structurale au niveau d'un peuplement benthique sciaphile. *J Mar. and Ecol.*, 8 (2): 133-155
- Campoy A. (1982) - Fauna de Anelidos Poliquetos de la Peninsula Iberica. Fauna de Espana. *Publ. Biol. Univ. Navarra. Serie Zoologica.* 7 (1/2): 1-781.
- Cantone G. (1989) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Poecilochaetidae Hanners*, 1956. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 96: 23-29.
- Cantone G. (1996) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Arabellidae Hartman*, 1944. *Oeonidae Kinberg*. 1865. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 103: 99-103.
- Castelli A. (1987) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Paraonidae Cerruti*, 1909. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 94: 319-340.
- Castelli A. (1989) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Flabelligeridae Saint-Joseph*. 1894. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 96: 9-22.
- Castelli A., (1990) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Pilargidae Saint-Joseph*. 1899. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 97: 301-310.
- Castelli A., Valentini A. (1995) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Pectinariidae Quatrefages*. 1865. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 102: 51-54.
- Centro Interuniversitario di Biologia Marina (1987) - Studio dell'Ambiente marino nella zona compresa tra Castiglioncello e la Foce del fiume Cecina (LI). Relazione finale: anni 1984-1986. CIBM, Livorno, marzo 1987, 54 pp.
- Chrétiennot-Dinet M.J. (1990) - *Atlas du Phytoplancton Marin: Chlorarachniophycées. Chlorophycées. Chrysophycées. Cryptophycées. Euglenophycées. Eustigmatophycées. Prasinophycées. Prymnésiophycées. Rhodophycées e Tribophycées.* Edition du Volume III: Edition du CNRS.
- Cinelli F. *et al.* (1976) - Ricerche sui popolamenti bentonici su substrato duro del porto d'Ischia. I. Infralitorale fotofilo (Macrofite e isopodi liberi). *Arch. Oceanograf. Limnol., Ital.*, 18 (3): 169-188.
- Clarke K.R, Warwick R.M. (1994) - *Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation.* Natural Environment Research Council. UK: 1-144.
- Cossa D., Martin J.M., Takayanagi K., Sanjuan J. (1997) - The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep Sea research*, 44 (3-4): 721-740.
- Day J.H. (1967) - A monograph on the Polychaeta of Southern Africa. *Trust. Brit. Mus. Nat. Hist.*, 1/2: 1-878.
- Falciai L., Minervini R. (1993) - *Guida dei Crostacei decapodi d'Europa.* F. Muzzio Ed., Padova: 282 pp.
- Fauchald K. (1977) - The polychaete worms. Definitions and keys to the orders. families and genera. *Nat. Hist. Mus. Los Angeles County. Sci. Ser.*, 28: 1-188.
- Fauchald K., Jumars P.A. (1979) - The diet of worms: a polychaete feeding guilds. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 17: 193-284.
- Fauvel P. (1923) - *Polychetes errantes.* Faune France, 5: 1-488.
- Fauvel P. (1927) - *Polychetes sedentaires.* Faune France, 16: 1-494.



- Ferrara R., Lanzillotta E., Ceccarini C. (2001) - Dissolved gaseous mercury concentration and mercury evasional flux from seawater in front of a chlor-alkali plant. *Environ. Technol.*, 22: 971-978
- Ferrara R., Maserti B.E., Edner H., Ragnarson P., Svanberg S., Wallinder E. (1992) - Mercury emission into atmosphere from a chlor-alkali complex measured with the lidar technique. *Atmosph. Environ.*, 26A (7): 1253-1258
- Ferrara R., Maserti B.E., Paterno P. (1989) - Mercury distribution in maritime sediment and its correlation with the *Posidonia oceanica* prairie in a coastal area affected by a chlor-alkali complex. *Toxicol. Environ. Chem.*, 22: 131-134
- Gambi M.C., Giangrande A. (1985) - Caratterizzazione e distribuzione delle categorie trofiche dei policheti nei fondi mobili del Golfo di Salerno. *Oebalia*, 11: 223-240.
- Giangrande A. (1989) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Sabellidae* Malmgren 1867. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, Mem., Ser. B. 96: 153-189.
- Gravina M.F., Somaschini A. (1990) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Capitellidae* Grube, 1962. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, Mem., Ser. B. 97: 259-286.
- ICRAM (2001) - Indagine ambientale dell'area costiera di Rosignano Solvay (Livorno, Italia). ICRAM, Roma, settembre 2001: 22 pp.
- ICRAM, APAT (2006) - *Manuale per la movimentazione di sedimenti marini*. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Roma, agosto 2006: 67 pp.
- Iorio M., Sagnotti L., Budillon F., Liddicoat J.C., Coe R.S., Marsella E. (2007) - Controllo climatico sull'accumulo di sedimenti di margine Olocenici e Pleistocenici del Mar Tirreno Orientale. In: Carli B., Cavarretta G., Colacino M., Fuzzi S. (Eds.) - *Clima e cambiamenti climatici: le attività di ricerca del CNR*. CNR, Roma: 173-176
- Kantin R., Pergent-Martini C. (2007) - *Monitoring de la qualité des eaux et de l'environnement marin - Rapport final - Région Corse*. Programme INTERREG IIIA Sardaigne / Corse/ Toscane, MONIQUA, N°MCD IIIA-03/08, Convention Ifremer PAC - Equipe Ecosystèmes Littoraux & Collectivité Territoriale de Corse MCD IIIA-03/08, IFREMER publ., La Seyne: 1-222.
- Lardicci C., (1989) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Spionidae* Grube, 1950. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, Mem., Ser. B. 96: 121-152.
- Leoni L., Sartori F., Batistoni A., Cortopassi P. (1992) - Contributo allo studio del trasporto e della distribuzione dei sedimenti recenti nell'Alto Tirreno-Mar Ligure (bacino compreso tra La Spezia e Livorno): dati granulometrici, mineralogici e chimici. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Mem., Serie A, 99: 109-151.
- Leoni L., Sartori F., I. Nicolai (1995) - Metalli pesanti nei sedimenti attuali della piattaforma costiera toscana. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Mem., Serie A, 102, suppl.: 23-60.
- Margalef R. (1958) - Information theory in ecology. *Gen. Syst.*, 3: 36-71.
- Minelli A., Ruffo S., La Posta S. (1995) - *Checklist delle specie della fauna italiana*. Voll. 13, 14, 15, 17 e 19. Edizioni Calderini, Bologna.
- Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio - Servizio Difesa Mare, ICRAM (2001) - Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino-costiero (triennio 2001-2003). Metodologie analitiche di riferimento. ICRAM, Roma
-



- Mollica E. (1995) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Sphaerodoridae* Malmgren. 1867. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 102: 55-58.
- Mugnai C., Ferrari S., Mela F., Giuliani S., Micheli R., Pellegrini D. (2002) - *Environmental characterization of an italian coastal located near a soda and chlor-alkali plant*. Poster presentato al 15° Congresso AIOL, Roma, settembre 2002
- Naylor E. (1972) - British Marine Isopods. *Synopsis British Fauna* (N.S.), 3: 86 pp.
- Nordsieck F. (1968) - *Die europaische Meeres-Gehaueschnecken* (Prosobranchia). Fischer Verl, Stuttgart: 327 pp.
- OSPAR Commission (2000) - *Quality Status Report 2000*. OSPAR Commission: 108 pp.
- OSPAR Commission (2005) - 2005 Assessment of data collected under the Co-ordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP). OSPAR Commission, Assessment and Monitoring Series: 115 pp.
- Parenzan P. (1970) - Carta d'identità delle conchiglie del Mediterraneo (Vol. primo Gasteropodi). *Bios Taras*, Taranto: 1-283.
- Parenzan P. (1974) - Carta d'identità delle conchiglie del Mediterraneo (Vol. secondo Bivalvi. prima parte). *Bios Taras*, Taranto: 1-277.
- Parenzan P. (1976) - Carta d'identità delle conchiglie del Mediterraneo (Vol. secondo Bivalvi. seconda parte). *Bios Taras*, Taranto: 283-546.
- Pellegrini D., Onorati F., Virno Lamberti C., Merico C., Gabellini M., Ausili A. (2002) - Aspetti tecnico-scientifici per la salvaguardia ambientale nelle attività di movimentazione dei fondali marini: Dragaggi portuali. ICRAM, Quaderno n. 1: 201 pp.
- Pérès J.M., Picard J. (1964) - Nouveau manuel de bionomie benthique de la Mer Méditerranée. *Rec. Trav. Stat. Mar. Endoume*, 31 (47): 5-137.
- Pielou E.C. (1966) - The measurement of diversity in different types of biological collections. *J. Theor. Biol.*, 13: 131-144.
- Rampi L., Bernhard M. (1978a) - Chiave per la determinazione delle peridinee pelagiche mediterranee. *C.N.E.N. RT/BIO* (80) 8.
- Rampi L., Bernhard M. (1978b) - Key for the determination of Mediterranean pelagic diatoms. *C.N.E.N. RT/BIO* (78) 1.
- Rampi L., Bernhard M. (1981) - Chiave per la determinazione delle coccolitoforidee mediterranee. *C.N.E.N. RT/BIO* (81) 13.
- Renzoni A. (1976) - A case of mercury abatement along the Tuscan coast. In: *Protection of the Mediterranean Coast. Part I, Third Study Session on Marine Pollution*. CIESM, Split, 22-23 October 1976: 95-97
- Renzoni A., Bacci E., Falciai L. (1973) - Mercury concentrations in the water, sediments and fauna of an area of Tyrrhenian coast. *Rev. Intern. Oceanogr. Med.*, vol. 31-32: 17-45
- Richard M. (1987) - *Atlas du Phytoplancton Marin*. Volume II: Diatomophycées. Edition du CNRS - pp. 297.
- Riedl R. (1991) - *Fauna e Flora del Mediterraneo*. F. Muzzio Ed., Padova: 777 pp.
- Ruffo S. (1982) - The Amphipoda of the Mediterranean. I. *Mem. Inst. Oceanogr.*, Monaco, 13: 1-



- 364 pp.
- Ruffo S. (1989) - The Amphipoda of the Mediterranean. II. *Mem. Inst. Oceanogr.*, Monaco, 13: 365-576 pp.
- Ruffo S. (1993) - The Amphipoda of the Mediterranean. III. *Mem. Inst. Oceanogr.*, Monaco, 13: 577-813 pp.
- Scerbo R., Magri M., Balocchi L., Mugnai C., Barghigiani C. (2004) - Mercurio nei sedimenti marini da Vada a Livorno (Mar Ligure). *Biol. Mar. Medit.* 11(2): 526-529
- Shannon C.E., Weaver W. (1949) - *The mathematical theory of communication*. Urbana, Univ. Illinois Press.
- Simpson E.H. (1949) - Measurement of diversity. *Nature*, 163: 688.
- Solvay S.A. (2006) - *Bilancio di Sostenibilità Solvay 2005*. www.solvay.it
- Sordino P. (1989) - Censimento dei policheti dei mari italiani: *Hesionidae* Sars. 1862. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Ser. B.* 96: 31-52.
- Sournia A. (1986) - *Atlas du Phytoplancton Marin*. Volume I: Introduction. Cyanophycées. Dictyochophycées et Raphidophycées. Edition du CNRS: 219 pp.
- Tebble N. (1976) - British Bivalve seashells (a handbook for identification). Royal Scottish Mus.: 212 pp.
- Thibaud Y. (1986) - The role of biochemical processes in the accumulation of mercury by marine organisms. *FAO Fisheries Report*, 325, Suppl.: 150-162
- Thomas R.C. (1997) - *Identifying Marine Phytoplankton*. Academic Press
- Tortonese E. (1965) - *Echinodermata. Fauna d'Italia*. Calderini Ed., 6: 422 pp.
- Zafiroopoulos D. (1986) - The biogeochemical cycle of mercury: an overview. *FAO Fisheries Report*, 325, Suppl.: 168-187



<i>Taxa</i>	2004	2005	2006	2007-2008
<i>Achnanthes sp.</i>			x	
<i>Amphiprora sp.</i>	x	x	x	x
<i>Amphora sp.</i>	x	x	x	x
<i>Asterionellopsis glacialis</i>	x	x	x	x
<i>Azpeitia sp.</i>			x	
<i>Bacillaria paxillifera</i>		x	x	
Bacillariales indet.	x	x		
Bacillariineae indet.				x
<i>Bacteriastrum mediterraneum</i>		x		x
<i>Bacteriastrum sp.</i>	x	x		
<i>Cerataulina dentata</i>	x			
<i>Cerataulina pelagica</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros affinis</i>		x		x
<i>Chaetoceros anastomosans</i>	x	x	x	
<i>Chaetoceros brevis</i>		x		
<i>Chaetoceros compressus</i>		x	x	
<i>Chaetoceros constrictus</i>		x		
<i>Chaetoceros costatus</i>		x	x	
<i>Chaetoceros curvisetus</i>	x	x	x	
<i>Chaetoceros dadayi</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros danicus</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros decipiens</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros diadema</i>			x	
<i>Chaetoceros diversus</i>			x	x
<i>Chaetoceros eibenii</i>		x		
<i>Chaetoceros lacinius</i>	x	x	x	
<i>Chaetoceros laevis</i>		x		
<i>Chaetoceros lorenzianus</i>	x			
<i>Chaetoceros mitra</i>		x		
<i>Chaetoceros pelagicus</i>	x	x		
<i>Chaetoceros peruvianus</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros similis</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros simplex</i>				x
<i>Chaetoceros socialis</i>		x		x
<i>Chaetoceros sp.</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros teres</i>	x	x		x
<i>Chaetoceros tetrastichon</i>	x		x	
<i>Chaetoceros tortissimus</i>	x	x	x	x
<i>Chaetoceros wighamii</i>				x
<i>Cocconeis sp.</i>		x	x	x
<i>Coscinodiscus radiatus</i>			x	
<i>Coscinodiscus sp.</i>				x
<i>Cyclotella sp.</i>	x	x		x
<i>Cylindrotheca closterium</i>	x	x	x	x
<i>Cylindrotheca gracilis</i>		x	x	



<i>Cymbella sp.</i>				x
<i>Dactyliosolen antarcticus</i>	x	x		
<i>Dactyliosolen blavyanus</i>	x	x		x
<i>Dactyliosolen fragilissimus</i>	x	x	x	x
<i>Detonula pumila</i>		x		
<i>Diatoma sp.</i>	x	x	x	x
<i>Dimerogramma sp.</i>		x		
<i>Diploneis cabro</i>		x		
<i>Diploneis sp.</i>			x	x
<i>Entomoneis alata</i>		x		
<i>Epithemia sp.</i>	x	x	x	x
<i>Fragilaria sp.</i>	x	x	x	x
<i>Fragilariineae indet.</i>				x
<i>Grammatophora sp.</i>			x	
<i>Guinardia delicatula</i>				x
<i>Guinardia flaccida</i>		x	x	x
<i>Guinardia striata</i>	x	x	x	x
<i>Gyrosigma sp.</i>	x	x	x	x
<i>Haslea wawriake</i>		x		x
<i>Hemiaulus hauckii</i>	x	x	x	x
<i>Leptocylindrus danicus</i>	x	x	x	x
<i>Leptocylindrus mediterraneus</i>	x	x		x
<i>Leptocylindrus minimus</i>	x	x	x	x
<i>Licmophora flabellata</i>	x	x		x
<i>Licmophora gracilis</i>				x
<i>Licmophora sp.</i>	x	x	x	x
<i>Lioloma pacificum</i>		x	x	x
<i>Lithodesmium sp.</i>				x
<i>Melosira sp</i>			x	
<i>Navicula delicatula</i>	x	x	x	
<i>Navicula directa</i>			x	
<i>Navicula granii</i>	x	x		
<i>Navicula sp.</i>	x	x	x	x
<i>Navicula transitans</i>	x	x		x
<i>Navicula vanhoeffenii</i>		x		
<i>Nitzschia acicularis</i>			x	
<i>Nitzschia longissima</i>	x	x	x	x
<i>Nitzschia sigma</i>		x	x	x
<i>Nitzschia sp.</i>	x	x	x	x
<i>Nitzschia spathulata</i>	x	x		x
<i>Odontella mobiliensis</i>		x		
<i>Odontella sp.</i>	x			
<i>Oestrupia sp.</i>		x		
<i>Pinnularia sp.</i>	x	x	x	x
<i>Pleurosigma directum</i>		x		
<i>Pleurosigma normanii</i>	x	x	x	
<i>Pleurosigma sp.</i>		x	x	x
<i>Podocystis spathulata</i>		x		x



<i>Proboscia alata</i>	x	x	x	x
<i>Pseudo-nitzschia sp.</i>	x	x	x	x
<i>Pseudo-nitzschia spp. del Nitzschia delicatissima complex</i>	x	x	x	x
<i>Pseudo-nitzschia spp. del Nitzschia seriata complex</i>	x	x	x	x
<i>Pseudosolenia calcar-avis</i>	x	x	x	x
<i>Rhizosolenia hebetata</i>		x		
<i>Rhizosolenia imbricata</i>		x		x
<i>Rhizosolenia setigera</i>				x
<i>Rhizosolenia sp.</i>		x		x
<i>Rhizosolenia styliformis</i>	x	x		x
<i>Skeletonema costatum</i>	x	x	x	
<i>Skeletonema menzeli</i>	x	x	x	x
<i>Striatella sp.</i>			x	
<i>Striatella unipunctata</i>	x	x	x	x
<i>Surirella sp.</i>			x	x
<i>Synedra spp.</i>	x	x	x	x
<i>Tabellaria sp.</i>			x	x
<i>Thalassionema nitzschioides</i>	x	x	x	x
<i>Thalassionema pseudonitzschioides</i>			x	
<i>Thalassionema sp.</i>	x	x	x	x
<i>Thalassiosira sp.</i>	x	x		x
<i>Toxarium undulatum</i>				x
<i>Tropidoneis sp.</i>		x		



<i>Taxa</i>	2004	2005	2006	2007-2008
<i>Akashiwo sanguinea</i>	x	x		
<i>Alexandrium sp.</i>	x	x	x	x
<i>Amphidinium acutissimum</i>	x	x	x	x
<i>Amphidinium acutum</i>		x		
<i>Amphidinium crassum</i>		x		x
<i>Amphidinium flagellans</i>			x	x
<i>Amphidinium sp.</i>		x	x	
<i>Ceratium furca</i>	x	x	x	x
<i>Ceratium fusus</i>	x	x	x	x
<i>Ceratium gibberum</i>		x		
<i>Ceratium macroceros</i>	x	x		
<i>Ceratium pentagonum</i>	x	x	x	
<i>Ceratium pulchellum</i>		x		
<i>Ceratium seta</i>		x		
<i>Ceratium trichoceros</i>		x	x	x
<i>Ceratium tripos</i>	x		x	x
<i>Ceratocorys gouretii</i>			x	
<i>Cisti indet.</i>	x	x	x	x
<i>Cochlodinium sp.</i>		x		
<i>Dinophyceae indet.</i>			x	x
<i>Dinophysis acuminata</i>			x	
<i>Dinophysis caudata</i>		x		x
<i>Dinophysis ovum</i>		x		
<i>Dinophysis rotundata</i>	x	x	x	
<i>Dinophysis sacculus</i>		x		
<i>Dinophysis sp.</i>				x
<i>Dinophysis sphaerica</i>		x		
<i>Dinophysis tripos</i>				x
<i>Diplopsalis group</i>		x	x	x
<i>Glenodinium sp.</i>	x			
<i>Goniodoma polyedricum</i>	x	x		
<i>Goniodoma sphaericum</i>		x		
<i>Gonyaulax diegensis</i>	x			x
<i>Gonyaulax digitale</i>		x		
<i>Gonyaulax monocantha</i>				x
<i>Gonyaulax scrippsae</i>	x			
<i>Gonyaulax sp.</i>	x	x	x	x
<i>Gonyaulax spinifera</i>		x	x	
<i>Gonyaulax verior</i>	x			
<i>Gymnodinium mikimotoi</i>	x	x	x	x
<i>Gymnodinium ostenfeldii</i>		x		
<i>Gymnodinium rubrum</i>	x	x		
<i>Gymnodinium sp.</i>	x	x	x	x



<i>Gymnodinium sphaericum</i>	x	x		
<i>Gymnodinium wulfii</i>		x		
<i>Gyrodinium fusiforme</i>	x	x	x	x
<i>Gyrodinium sp.</i>	x	x	x	x
<i>Gyrodinium spirale</i>		x		
<i>Heterocapsa minima</i>	x			x
<i>Heterocapsa niei</i>	x	x		x
<i>Heterocapsa rotundata</i>	x			
<i>Heterocapsa sp.</i>			x	x
<i>Heterocapsa triquetra</i>	x			x
<i>Karenia brevis</i>			x	x
<i>Katodinium rotundatum</i>		x	x	
<i>Kofooidinium velleloides</i>			x	
<i>Lingulodinium polyedrum</i>	x			
<i>Micracanthodinium sp.</i>		x	x	x
<i>Ornithocercus sp.</i>	x	x		
<i>Ostreopsis sp.</i>		x		
<i>Oxitoxum crassum</i>			x	
<i>Oxitoxum globosum</i>			x	x
<i>Oxytoxum longiceps</i>	x		x	
<i>Oxytoxum ovale</i>			x	
<i>Oxytoxum scolopax</i>		x		
<i>Oxytoxum sp.</i>	x	x	x	x
<i>Oxytoxum sphaeroideum</i>		x	x	
<i>Oxytoxum tessellatum</i>	x			
<i>Oxytoxum variabile</i>	x	x	x	
<i>Podolampas palmipes</i>		x		
<i>Pronoctiluca pelagica</i>	x	x		
<i>Pronoctiluca sp.</i>		x		
<i>Prorocentrum compressum</i>				x
<i>Prorocentrum dentatum</i>		x		
<i>Prorocentrum emarginatum</i>		x		
<i>Prorocentrum lima</i>		x		
<i>Prorocentrum micans</i>	x	x	x	x
<i>Prorocentrum minimum</i>	x	x	x	x
<i>Prorocentrum rotundatum</i>	x	x	x	
<i>Prorocentrum scutellum</i>	x		x	x
<i>Prorocentrum sp.</i>		x	x	
<i>Prorocentrum triestinum</i>	x	x		x
<i>Protoberidinium brochii</i>		x		
<i>Protoberidinium conicum</i>				x
<i>Protoberidinium crassipes</i>		x		
<i>Protoberidinium depressum</i>	x		x	
<i>Protoberidinium diabolum</i>	x		x	x
<i>Protoberidinium divergens</i>			x	x



<i>Protoperidinium grande</i>		x		
<i>Protoperidinium granii</i>	x	x		
<i>Protoperidinium ovum</i>				x
<i>Protoperidinium pellucidum</i>	x	x		
<i>Protoperidinium pentagonum</i>		x		
<i>Protoperidinium pyriforme</i>	x	x	x	
<i>Protoperidinium sp.</i>	x	x	x	x
<i>Protoperidinium sphaericum</i>	x			
<i>Protoperidinium steinii</i>	x	x	x	x
<i>Protoperidinium tuba</i>			x	
<i>Pselodinium sp.</i>	x	x		
<i>Pyrocystis sp.</i>				x
<i>Scrippsiella sp.</i>	x			
<i>Scrippsiella trochoidea</i>		x	x	x
<i>Takayama pulchella</i>	x	x		
<i>Torodinium teredo</i>	x	x	x	



Taxa	2004	2005	2006	2007-2008
Altro Fitoplancton indet.		x	x	x
<i>Anabaena sp.</i>		x		
Colonie di Cyanophyceae indet.	x	x	x	x
Cyanophyceae indet.			x	x
<i>Oscillatoria sp.</i>	x	x		x
<i>Pseudoanabaena sp.</i>		x	x	
<i>Spirulina sp.</i>	x	x		x
<i>Actinastrum sp.</i>	x			
<i>Brachiomonas sp.</i>		x		
<i>Chlamydomonas sp.</i>	x	x	x	
<i>Chlorella sp.</i>		x		
Chlorophyceae indet.	x	x	x	x
<i>Coelastrum sp.</i>				x
<i>Crucigenia sp.</i>	x	x		
<i>Crucigenia tetrapedia</i>				x
<i>Monoraphidium sp.</i>	x			
<i>Pediastrum sp.</i>		x		x
<i>Scenedesmus sp.</i>	x			
<i>Closterium kuetzingii</i>	x	x		
Gamophyceae indet.			x	
<i>Nefroselmis sp.</i>		x	x	
Prasinophyceae indet.		x	x	
<i>Pyramichlamys sp.</i>		x		
<i>Pyramimonas adriatica</i>				x
<i>Pyramimonas sp.</i>	x	x		x
<i>Tetraselmis gracilis</i>	x			
<i>Tetraselmis sp.</i>	x	x	x	x
Chrysophyceae indet.	x	x		x
<i>Meringosphaera mediterranea</i>	x	x		
<i>Meringosphaera tenerrima</i>	x	x	x	
<i>Ochromonas sp.</i>	x	x	x	
<i>Actinomonas sp.</i>	x		x	
<i>Apedinella spinifera</i>			x	
<i>Dictyocha crux</i>	x	x		
<i>Dictyocha fibula</i>	x	x	x	x
<i>Dictyocha sp.</i>				x
<i>Dictyocha staurodon</i>		x	x	x



<i>Octactis octonaria</i>	x	x		
Pedinellaceae indet.	x	x		
<i>Pseudopedinella pyriforme</i>	x	x	x	
<i>Ebria tripartita</i>	x	x		x
<i>Euglena acusformis</i>	x	x	x	
<i>Euglena sp.</i>				x
Euglenales indet.		x	x	
Euglenophyceae indet.	x		x	x
<i>Eutreptia lanowii</i>	x			
<i>Eutreptia sp.</i>	x	x		x
<i>Chrysochromulina hirta</i>				x
<i>Chrysochromulina sp.</i>	x	x	x	x
Prymnesiophyceae indet.			x	
<i>Acanthoica quattrosolina</i>		x	x	x
<i>Acanthoica sp.</i>	x			
<i>Anoplosolenia brasiliensis</i>				x
<i>Calcidiscus sp.</i>		x		
<i>Calciosolenia sp.</i>		x		
<i>Calyptrosphaera pirus</i>				x
Calyptrosphaeraceae indet.	x	x	x	x
Coccolitoforidi indet.		x	x	x
<i>Discosphaera tubifer</i>				x
<i>Michaelsarsia sp.</i>	x	x		
<i>Ophiaster formosus</i>		x		x
<i>Ophiaster hydroideus</i>				x
<i>Ophiaster sp.</i>	x	x		x
<i>Rhabdosphaera claviger</i>		x		
<i>Rhabdosphaera sp.</i>	x	x	x	x
<i>Rhabdosphaera stylifer</i>	x	x	x	
<i>Rhabdosphaera tignifer</i>	x			
<i>Syracosphaera mediterranea</i>		x		x
<i>Syracosphaera pulchra</i>	x	x	x	x
<i>Syracosphaera sp.</i>	x	x	x	
<i>Umbilicosphaera sp.</i>				x
Cryptophyceae indet.	x	x	x	
<i>Hillea fusiformis</i>	x	x		
<i>Plagioselmis sp.</i>	x	x		

