

**P. TRISOLINO, A. DI SARRA
D. MELONI, G. PACE**

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di Osservazione e Analisi della Terra e del Clima
Centro Ricerche Casaccia

D. SFERLAZZO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di Osservazione e Analisi della Terra e del Clima
Lampedusa

S. BECAGLI

Dipartimento di Chimica
Università di Firenze

**F. ANELLO, C. BOMMARITO
F. MONTELEONE, S. PIACENTINO**

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di Osservazione e Analisi della Terra e del Clima
Palermo

L. LAZZARA, G. MORI, L. MASSI

Dipartimento di Biologia
Università di Firenze

LA CAMPAGNA DI MISURE PAMELA 2017 NEL MEDITERRANEO CENTRALE

RT/2018/15/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

P. TRISOLINO, A. DI SARRA
D. MELONI, G. PACE

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di osservazione e analisi della terra e del clima
Centro Ricerche Casaccia

D. SFERLAZZO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di osservazione e analisi della terra e del clima
Lampedusa

S. BECAGLI

Dipartimento di Chimica
Università di Firenze

F. ANELLO, C. BOMMARITO
F. MONTELEONE, S. PIACENTINO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del territorio
e del capitale naturale
Laboratorio di osservazione e analisi della terra e del clima
Palermo

L. LAZZARA, G. MORI, L. MASSI

Dipartimento di Biologia
Università di Firenze

LA CAMPAGNA DI MISURE PAMELA 2017 NEL MEDITERRANEO CENTRALE

RT/2018/15/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

LA CAMPAGNA DI MISURE PAMELA 2017 NEL MEDITERRANEO CENTRALE

P. Trisolino, A. di Sarra, D. Meloni, G. Pace, D. Sferlazzo, S. Becagli, F. Anello, C. Bommarito, F. Monteleone, S. Piacentino, L. Lazzara, G. Mori, L. Massi

Riassunto

In questo rapporto tecnico si riportano alcuni risultati preliminari della campagna di misure PAMELA (Photosynthetic Actinic radiation Modulation Experiment at Lampedusa) organizzata dal Laboratorio per le Osservazioni ed Analisi della Terra e del Clima (ENEA) a Lampedusa. La campagna ha avuto luogo dal 22 maggio al 10 giugno 2017 presso la Stazione di Osservazioni Climatiche (<http://www.lampedusa.enea.it>) di Lampedusa in collaborazione con l'Area Marina Protetta delle Isole Pelagie ed i Dipartimenti di Chimica e Biologia dell'Università di Firenze. La campagna ha portato all'acquisizione di numerosi campioni e misure chimico-fisiche e biologiche sia in atmosfera che in mare. I risultati preliminari delle misure effettuate hanno permesso di caratterizzare le proprietà chimiche, fisiche, e biologiche del Mediterraneo centrale nella transizione tra primavera ed estate in un periodo con basso apporto di nutrienti dall'atmosfera. Contributi interessanti riguardano il profilo dell'irradianza scalare PAR nella colonna d'acqua, con la determinazione dei coefficienti di attenuazione verticale k_0 e della profondità della zona eufotica; la determinazione della biomassa fitoplanctonica, dei coefficienti di assorbimento da parte del fitoplancton, della sostanza organica disciolta e delle particelle non algali; la misura della concentrazione dei nutrienti disponibili, della composizione pigmentaria del popolamento fitoplanctonico e dei metalli presenti nelle acque superficiali, con particolare attenzione per il Fe, ritenuto uno dei fattori limitanti nel processo fotosintetico e contenuto negli aerosol desertici. Durante la campagna è stata ottenuta una prima stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla clorofilla a.

Parole chiave: fitoplancton, radiazione fotosintetica, produzione primaria, Mediterraneo centrale.

Abstract

This technical report describes preliminary results of the PAMELA (Photosynthetic Actinic radiation Modulation Experiment at Lampedusa) measurement campaign, organized by the Laboratory for Observations and Analyses of the Earth and Climate (ENEA) at Lampedusa. The campaign took place from 22 May to 10 June, 2017, at the ENEA Station for Climate Observation (<http://www.lampedusa.enea.it>) at Lampedusa, in collaboration with the Marine Protected Area of Pelagie islands and of the Chemistry and Biology Departments of the University of Florence. Many physical, chemical, and biological measurements have been carried out in the atmosphere and in seawater. Preliminary results allow to characterize the physical, chemical, and biological conditions of the central Mediterranean during the spring-summer transition, in a period characterized by a limited atmospheric contribution of nutrients to seawater. Interesting results are related with determinations of PAR scalar irradiance profiles in the water column, and its vertical attenuation coefficients, k_0 ; determinations of phytoplanktonic biomass, chlorophyll a concentration, phytoplankton absorption coefficients, dissolved organic matter and non-algal particles; available nutrient concentrations were determined, together with the pigment composition of phytoplanktonic population, and metals present in the surface waters, and in particular Fe, considered one of the limiting factor in photosynthetic process and contained in desert aerosols. Estimates of specific production rate normalized to chlorophyll a were also obtained during the campaign.

Keywords: phytoplankton, photosynthetically active radiation, primary production, central Mediterranean.

INDICE

1. Introduzione	7
2. Area di studio	8
3. Strumenti, misure e metodologie	9
3.1. Flusso attinico PAR	10
3.2. Stazione meteo e radiosondaggi	12
3.3. Particolato atmosferico	13
3.4. Campionamento di acqua di mare	13
3.4.1. Analisi della sostanza organica disciolta	14
3.4.2. Solido Sospeso	14
3.4.3. Assorbimento in vivo del fitoplancton	15
3.4.4. Pigmenti fotosintetici e popolamento fitoplanctonico	16
3.4.5. Nutrienti totali e speciati	17
3.4.6. Determinazione del Fe e di altri metalli in acqua di mare	18
3.5. Misure con il fluorimetro PAM e stime del tasso di fotosintesi	19
4. Risultati	24
4.1. Misure di irradianza PAR e condizioni atmosferiche	24
4.2. Profili di flusso attinico PAR in mare	31
4.3. Analisi dei campioni chimici	37
4.4. Analisi dei campioni biologici	41
4.5. Analisi delle misure di fluorescenza.	46
5. Conclusioni	49
Ringraziamenti	50
Bibliografia	50

1. Introduzione

L'esperimento PAMELA (Photosynthetic Actinic radiation Modulation Experiment at Lampedusa) ha avuto luogo dal 22 maggio al 10 giugno 2017, presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche di Lampedusa. Gli obiettivi principali di questa campagna di misure erano:

- Studiare il ruolo e gli effetti di nubi e aerosol nella modulazione del flusso attinico e dell'irradianza PAR sulla superficie del mare e in profondità;
- Studiare le relazioni tra flusso attinico e irradianza nell'intervallo PAR;
- Analizzare il comportamento del flusso attinico PAR all'interfaccia aria-mare;
- Approfondire l'effetto dell'albedo terrestre e marina sulla PAR;
- Studiare il ruolo del flusso attinico PAR nella determinazione della produzione primaria marina e terrestre.
- Studiare l'effetto degli aerosol atmosferici quale apporto di nutrienti ed effetti sulla produzione primaria marina.

Hanno partecipato alla campagna di misure: il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze con il supporto alle analisi chimiche dei composti e dei metalli in traccia presenti nel particolato atmosferico e nell'acqua di mare; il Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze con le analisi per la determinazione dei nutrienti, della clorofilla e degli altri pigmenti; l'Area Marina Protetta Isole Pelagie che ha partecipato quale istituto promotore insieme all'ENEA ed ha fornito supporto logistico.

In questo rapporto tecnico vengono descritti i protocolli tecnici di acquisizione dei dati, dei campionamenti e sono riportati infine alcuni risultati della campagna di misure.

2. Area di studio



Figura 1- Mappa dei siti di campionamento utilizzati durante la campagna di misure PAMELA.

La campagna di misure PAMELA ha avuto luogo a Lampedusa, con 3 siti di campionamento in mare ed uno a terra. Il sito a terra è quello della Stazione per le Osservazioni Climatiche dell'ENEA (<http://www.lampedusa.enea.it>; 35.518°N, 12.630°E), mentre i tre in mare sono riportati in Figura 1 e comprendono l'Osservatorio oceanografico dell'ENEA (boa posta a circa 3 miglia a Sud-Ovest rispetto a Capo Ponente; 35.49°N, 12.47°E), un sito all'interno della zona A dell'Area Marina Protetta nei pressi dell'isola dei Conigli (35.510°N, 12.556°E), e un punto fisso costiero nei pressi dell'insenatura di Cala Croce (35.498°N, 12.593°E).

Presso il sito terrestre sono state effettuate misure della radiazione solare (componente UV, SW e PAR, componenti globale e diffusa) ed infrarossa, misure del flusso attinico spettrale, radiosondaggi, misure LIDAR degli aerosol (in collaborazione con l'Università La Sapienza di Roma), oltre alle misure relative agli aerosol (concentrazione, composizione chimica, deposizione ecc.) ed ai gas atmosferici.

In tutti e tre i siti marini sono stati effettuati prelievi di campioni di acqua di mare al fine di realizzare misure fluorimetriche per determinare l'efficienza fotosintetica ed una serie di parametri utili per lo studio della produzione primaria.

Presso la boa, invece, il campionamento è stato più completo e, dopo opportune procedure di filtraggio, sono stati ottenuti campioni per la determinazione del solido sospeso, dell'assorbimento in vivo del fitoplancton, della clorofilla, della sostanza gialla, dei nutrienti totali e di quelli speciatati e del ferro ed altri metalli in acqua di mare. In data 26/05/2017 è stato possibile acquisire anche campioni d'acqua a 15 e 30 m di profondità. Sono state inoltre effettuate misure del flusso attinico PAR all'interfaccia aria-mare e in profondità utilizzando il sensore Li-193.

La frequenza delle misure e dei campionamenti effettuati nei diversi siti è sintetizzata nella Tabella 1. L'elenco non è esaustivo in quanto presso l'osservatorio atmosferico sono disponibili misure acquisite in continuo, quali i dati meteo, le immagini della copertura nuvolosa tramite Sky Imager, l'irradianza PAR diffusa, l'ozono, la radiazione UV, ecc. Informazioni più dettagliate riguardo alla tipologia di misure e campionamenti effettuati, saranno illustrate nei paragrafi che seguono.

	Osservatorio atmosferico					BOA								AMP	Cala Croce	
	SW & LW	PAR	RS	PM 10	PT S	PAR (Li-193)	PAM fluo	S S	A V	Chl	S G	N T	N S	F e	PAM fluo	PAM fluo
22/05/17	x	x		x	x											
23/05/17	x	x		x	x		x									x
24/05/17	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
25/05/17	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
26/05/17	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
27/05/17	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
28/05/17	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
29/05/17	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
30/05/17	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
31/05/17	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
01/06/17	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
02/06/17	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
03/06/17	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
04/06/17	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
05/06/17	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
06/06/17	x	x		x	x											x
07/06/17	x	x		x	x											x
08/06/17	x	x		x	x											x
09/06/17	x	x		x	x											
10/06/17	x	x		x	x											

Tabella 1 - Per ogni giorno della campagna sono indicate le attività svolte e le principali misure acquisite e disponibili per lo studio nei 4 siti di misura: l'Osservatorio Atmosferico dell'ENEA a Capo Grecale, la BOA oceanografica, la zona A dell'AMP Isole Pelagie (AMP) e il sito facilmente raggiungibile di Cala Croce. Le differenti sigle indicano: SW, radiazione shortwave, LW, radiazione longwave, PAR, irradianza PAR globale e diffusa acquisita con Li-190, RS, radiosondaggio, PM10, frazione del particolato con diametro minore di 10 µm, PTS, polveri totali sospese, PAR(Li-193), misure di flusso attinico PAR acquisite con sensore Li-193, PAM fluo, misure di fluorescenza della clorofilla con PAM fluorimetro, SS, solido sospeso, AV, assorbimento in vivo, Chl, clorofilla, SG, sostanza gialla, NT, nutrienti totali, NS, nutrienti speciati, Fe, ferro disciolto in acqua di mare.

3. Strumenti, misure e metodologie

Tutte le attività di campagna consistenti nella preparazione dei sensori, della batteria, dei programmi di acquisizione dei dati, di scarico degli stessi e di verifica preliminare, sono state svolte presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche dell'ENEA.

Inoltre, è stato allestito un piccolo laboratorio appositamente per la campagna PAMELA, destinato alla preparazione dei campioni per le successive analisi chimiche e biologiche. In particolare qui è stata realizzata tutta la fase di preparazione dei vari campioni (filtraggi, separazione, primo processamento chimico e congelamento), le misure di fluorescenza, nonché parte delle analisi (Figura 7).



Figura 2 – A sinistra il paM fluorimetro per le misure di fluorescenza; a destra il sistema con pompa peristaltica per la preparazione dei campioni alla successiva analisi chimica dei metalli in acqua di mare.

3.1. Flusso attinico PAR

Il flusso attinico è una grandezza molto importante in ambito fotochimico e biologico. A differenza dell'irradianza che descrive l'energia radiante che attraversa una superficie, il flusso attinico si riferisce al numero di fotoni incidenti su un punto (Madronich, 1987) e non tiene conto della direzione di provenienza della radiazione (Figura 3).

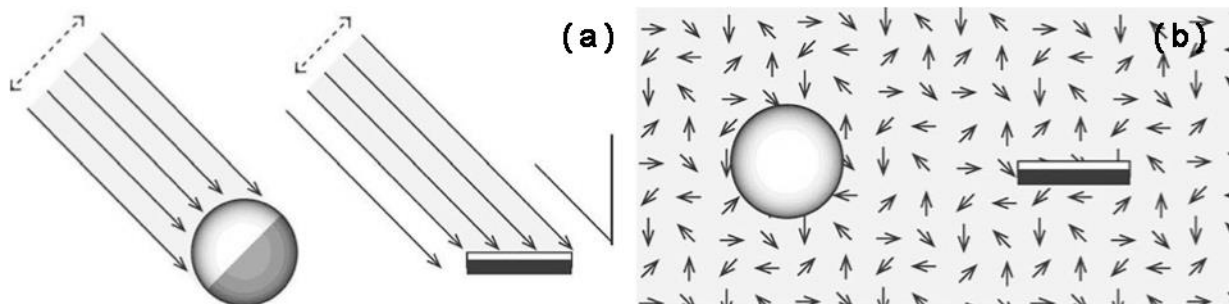


Figura 3- (a) Luce con angolo di incidenza α su un sensore in grado di misurare il flusso di fotoni (a sinistra) e un sensore piatto per l'irradianza (a destra). (b) Radiazione diffusa in tutte le direzioni all'interno della quale sono immersi un sensore per il flusso di fotoni (a sinistra) e uno piatto per le misure di irradianza. (L. O. Björn, 2015.)

In generale, il flusso attinico si esprime come:

$$AF_{\lambda} = \int L_{\lambda} d\Omega \quad \text{Eq. 1}$$

dove AF_{λ} è il flusso attinico per unità di lunghezza d'onda, L è la radianza e Ω è l'angolo solido.

In base all'intervallo spettrale misurato, questa grandezza assume una certa rilevanza nell'ambito della fotochimica atmosferica o nei sistemi biologici fotosintetici (intervallo PAR, noto anche come Photosynthetic Photon Flux Fluence Rate, PPFFR). Spesso si utilizza il termine di irradianza scalare, mentre

il termine flusso attinico è preferito nell'ambito delle scienze atmosferiche. Il flusso attinico, come l'irradianza, può essere espresso in termini di energia, $W m^{-2}$, oppure di densità del flusso di fotoni, $mol s^{-1} m^{-2}$.

Questa grandezza è preferita da biologi e fisiologi, in quanto la distribuzione fogliare delle piante, così come quella del fitoplancton in acqua di mare, normalmente non è su una superficie, ma tridimensionale. In natura, la luce che raggiunge i fotosistemi per il processo di fotosintesi proviene da ogni direzione e questa grandezza si rivela, pertanto, più appropriata. I sensori esistenti per la misura diretta del flusso attinico non sono numerosi e si misura più facilmente l'irradianza.

Se consideriamo la luce che penetra in acqua di mare, il comportamento dei fotoni è sottoposto agli stessi processi di assorbimento e scattering già visti in atmosfera. I coefficienti che esprimono questi processi, insieme a quello di attenuazione, sono le principali proprietà ottiche inerenti (IOP, Inherent optical properties) del mezzo acquatico. Insieme alle proprietà ottiche apparenti (AOP), sono utilizzate per gli studi e i modelli di trasferimento radiativo nella colonna d'acqua. Con questi modelli, a partire da misure ottiche, è possibile ricavare stime quantitative di parametri biogeochimici (Brando e Dekker, 2003).

In generale, la radiazione in acqua di mare è attenuata con la profondità in modo esponenziale, secondo la relazione:

$$E_d(z) = E_d(0) \cdot e^{-k_d z} \quad \text{Eq. 2}$$

dove $E_d(z)$ è l'irradianza verso il basso (d =downwelling) alla profondità z , $E_d(0)$ è l'irradianza verso il basso sulla superficie, k_d è il coefficiente di attenuazione verticale e z è la profondità.

Gli organismi fitoplanctonici sono in grado realizzare il processo di fotosintesi in maniera significativa nella zona eufotica, corrispondente a quello strato d'acqua fino alla profondità z_{eu} in cui la PAR è l'1% rispetto a quella superficiale.

Analogamente, l'irradianza scalare in acqua di mare può essere descritta come:

$$E_0(z) = E_0(0) \cdot e^{-k_0 z} \quad \text{Eq. 3}$$

in cui $E_0(z)$ è l'irradianza scalare alla profondità z , $E_0(0)$ è l'irradianza scalare in superficie e k_0 è il coefficiente di attenuazione verticale dell'irradianza scalare. Il rapporto tra K_d e K_0 varia tra 1.01 e 1.06 e k_d può essere ragionevolmente utilizzato come una stima di k_0 per determinare l'attenuazione dell'irradianza scalare con la profondità (Kirk, 1994).

Durante la campagna PAMELA, sono state realizzate una serie di misure dell'irradianza scalare PAR utilizzando il sensore Licor Li-193 (Figura 4), numero di serie SPQA5375, calibrato in data 2 settembre 2015. Lo stesso è stato collegato ad un datalogger CR1000 utilizzando una resistenza di 1210 ohm.

Il sensore è stato installato su un apposito telaio adattato all'immersione in acqua. Dal momento che il sensore non espone esattamente una sfera alla luce subacquea, il telaio è stato dotato di un cilindro in modo tale che solo la semisfera superiore del sensore potesse essere esposta per la misurazione (Figura 5)



Figura 4- Sensore sferico subacqueo Li-193.



Figura 5- Sensore Li-193 installato sull'apposito supporto, durante le operazioni di misura. A destra, il sensore installato presso la stazione di terra, in parallelo allo spettrometro METCON DAS per il flusso attinico tra 280 e 700 nm, già presente presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche di Lampedusa.

Le misure sono state effettuate tutte presso la boa oceanografica, con il supporto di un gommone. La frequenza di acquisizione delle misure è stata di 10 Hz e, per ogni misurazione, lo strumento è stato calato una volta con il sensore rivolto verso l'alto e una volta con il sensore rivolto verso il basso, in modo da avere complessivamente una misura dell'irradianza scalare su tutta la sfera. Utilizzando un cavo segnato sono state effettuate misurazioni ogni metro, mantenendo lo strumento ad ogni profondità tra i 15 e i 20 secondi.

3.2. Stazione meteorologica e radiosondaggi

Presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche di Capo Grecale è presente una torre meteorologica, alta 10 m, su cui è installata una stazione Vaisala Milos 500 dotata di sensori per la misura della direzione e velocità del vento, della pressione atmosferica, della temperatura dell'aria e dell'umidità.

Tra il 01/06/2017 e il 04/06/2017, in parziale sovrapposizione alle misure effettuate dalla nave oceanografica Minerva Uno del CNR (3-4/06/2017), sono stati effettuati radiosondaggi utilizzando radiosonde Vaisala RS92 (Figura 6) con il sistema di acquisizione DigiCORA. Ogni sonda è a perdere e trasmette al sistema misure di pressione, temperatura, umidità, direzione e velocità del vento, sia durante l'ascesa in atmosfera legata ad un pallone gonfiato ad elio sia durante la discesa controllata per mezzo di un piccolo paracadute.



Figura 6- Radiosonda Vaisala RS92

Ogni sonda dispone di un GPS, con cui è possibile seguire anche il percorso spaziale effettuato dalla stessa. Prima del lancio, i parametri sono regolati attraverso un sistema di controllo a terra (Vaisala Ground Check Set GC25). Durante la campagna PAMELA sono stati effettuati in totale 4 lanci.

3.3. Particolato atmosferico

Presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche di Lampedusa, sono realizzati i campionamenti del particolato atmosferico in continuo, con la successiva caratterizzazione chimica effettuata dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (Becagli et al., 2011, 2013). Per il campionamento del particolato atmosferico PM10 si utilizza un campionatore Hydra Dual Sampler (FAI Instrument) dotato di teste che selezionano dimensionalmente le particelle inferiori ai 10 μm di diametro aerodinamico equivalente sulla base del principio dell'impatto inerziale e le polveri totali sospese, PTS, senza alcuna selezione dimensionale, impiegando un flusso d'aria con una portata di 2.3 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Le particelle sono raccolte su filtri in quarzo e su filtri di Teflon di 47 mm di diametro.

La successiva analisi in laboratorio è effettuata utilizzando un metodo gravimetrico che prevede la pesata dei filtri di Teflon prima e dopo il campionamento, l'essiccazione per 24 ore ad una temperatura di 20 ± 1 °C e un'umidità relativa del $50 \pm 5\%$. La concentrazione del PM10 riferisce il peso del particolato raccolto al volume di aria campionata nelle 24 ore ed è espressa in $\mu\text{g m}^{-3}$. Il filtro a questo punto viene diviso in due parti, una delle quali è conservata per analisi successive, mentre l'altra metà è ulteriormente suddivisa per la determinazione di Na, NH_4^+ , K, Mg, Ca, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ossalati, fluoruri, acetati, glicolati, propionati, formiati, MSA, piruvati e bromuri utilizzando la cromatografia ionica e per la determinazione di elementi in traccia quali Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, K, Pb, Rb, Si, Sr, Ti, V e Zn utilizzando la spettroscopia di emissione atomica con una sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES). Le stesse procedure di analisi interessano anche le PTS.

3.4. Campionamento di acqua di mare

Durante la campagna di misure, presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche è stato allestito un piccolo laboratorio per la filtrazione e la preparazione dei campioni per le successive analisi di laboratorio. I

campionamenti di acqua di mare, in bottiglie scure, sono stati effettuati al fine di determinare le quantità di solido sospeso, dell'assorbimento in vivo del fitoplancton, della clorofilla, della sostanza gialla, dei nutrienti totali e di quelli speciati. Le operazioni di filtrazione sono state effettuate entro poche ore dal campionamento.



Figura 7 – Allestimento del laboratorio per il processamento dei campioni destinati alle analisi biologiche.

3.4.1. Analisi della sostanza organica disciolta

L'analisi della sostanza gialla o sostanza organica disciolta cromoforica (CDOM) è stata effettuata su campioni di 100 mL di acqua marina filtrati su filtri Whatman GF/F, precedentemente sciacquati e precombusti seguendo Bricaud *et al.*, (1981). I campioni sono stati conservati a 4°C in bottiglia di vetro scuro. Le analisi di laboratorio sono state svolte dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze che ha svolto le misure delle densità ottiche dei campioni così trattati su uno spettrofotometro Shimadzu UV 2600 utilizzando cuvette di quarzo con cammino ottico di 10 cm, contro acqua Milli Q (Millipore) appena prodotta. Misure di campioni e bianchi sono state effettuate a temperature simili per ottenere letture attendibili nel rosso (Babin *et al.*, 2003). Gli spettri di densità ottica così ottenuti sono stati corretti per l'assorbimento residuo nel rosso nel range 685-700 nm che è stato sottratto ad ogni lunghezza d'onda. Successivamente la densità ottica è stata trasformata in assorbimento in m^{-1} moltiplicando le densità ottiche corrette per 20.03. Gli spettri di assorbimento così ottenuti sono stati interpolati nella forma non lineare nel range 300-700 nm secondo Stedmon *et al.*, 2000.

3.4.2. Solido sospeso

La determinazione del materiale particellato totale in sospensione (TSM o solidi sospesi) è stata effettuata seguendo Van der Linde, 1998 per il trattamento preliminare dei filtri, per la procedura di eliminazione del sale dai filtri e per le successive analisi. Sui filtri (Whatman GF/F diametro 47 mm) pre-trattati sono stati filtrati 3-4 L di acqua marina. I filtri con il materiale particellato raccolto sono stati congelati per essere analizzati, successivamente, nel Dipartimento di Biologia dell'università di Firenze. Dopo il passaggio in stufa per 24 h sono stati pesati per ottenere, per differenza con i bianchi, il valore

di TSM. Successivamente i filtri sono stati combusti a 450 °C per la determinazione delle ceneri e, per differenza, della frazione organica del particolato (POM).

3.4.3. Assorbimento in vivo del fitoplancton

Le proprietà ottiche di un corpo d'acqua dipendono essenzialmente dai suoi componenti otticamente attivi, e il coefficiente di assorbimento della radiazione è dato dalla relazione suggerita da Sathyendranath (1981):

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_{CDOM}(\lambda) + a_{NAP}(\lambda) + a_{ph}(\lambda) \quad Eq. 4$$

dove a_w è l'assorbimento dovuto all'acqua, a_{CDOM} è l'assorbimento dovuto alla sostanza organica disciolta, definita anche sostanza gialla, a_{NAP} è l'assorbimento dovuto a particelle non algali e a_{ph} è l'assorbimento dovuto al fitoplancton. Il contributo di a_{NAP} e a_{ph} rappresenta l'assorbimento particellare, a_p .

In funzione delle proprietà ottiche inerenti, è possibile distinguere acque di oceano aperto (Caso 1) o acque costiere (Caso 2) caratterizzate da una maggiore complessità.

Il parametro che descrive l'assorbimento specifico della radiazione nello spettro della clorofilla da parte del fitoplancton, a^* , e che ne rappresenta quindi una delle principali proprietà spettrali, è necessario nei modelli di stima della produzione primaria. La sua stima corretta influisce sui risultati modellistici in misura maggiore di quanto non faccia la concentrazione di clorofilla (Marra et al., 2007). E' un parametro che dipende dalle condizioni ambientali e può essere derivato conoscendo la concentrazione di clorofilla (Chl) ed il valore dell'assorbimento dovuto al fitoplancton (a_{ph}), secondo la seguente relazione:

$$a_{ph}^*(\lambda) = \frac{a_{ph}(\lambda)}{chl} \quad Eq. 5$$

a_{ph} , può essere determinato con sensori ottici passivi utilizzando campioni provenienti dagli strati superficiali. Lo spettro di assorbimento del fitoplancton dipende essenzialmente dal corredo pigmentario dei diversi gruppi algali (Figura 8).

L'approccio più utilizzato per le misure di assorbimento del fitoplancton è quello proposto da Yentsch (1962), che consiste nel concentrare su un filtro le particelle sospese in acqua, anziché utilizzare una sospensione acquosa. In questo modo si è in grado di determinare il solo effetto dell'assorbimento e la metodologia è applicabile anche in acque oligotrofiche.

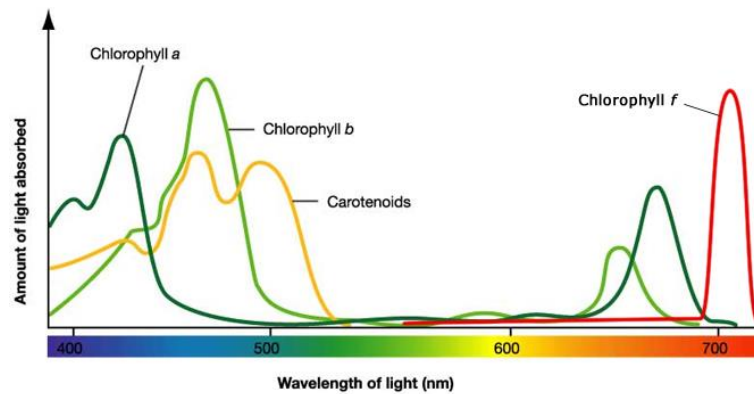


Figura 8- Spettro di assorbimento di diversi pigmenti fotosintetici nell'intervallo PAR, tra 400 e 700 nm.

La quantità di acqua utilizzata per la filtrazione è stata di 4 l e, con l'ausilio di una pompa a vuoto, il contenuto particellare è stato concentrato su un filtro pesato Whatmann GF/F con un diametro ϕ di 25mm.

Le analisi sono state svolte dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze e consistono in misure spettrofotometriche con la sfera integratrice (Massi e Lazzara, 2010). Prima della misura, i campioni congelati sono stati fatti scongelare al buio e sono stati reidratati con acqua marina filtrata. Nella procedura è incluso anche l'uso dei bianchi.

Dopo questa prima fase, è seguita l'estrazione dei pigmenti fotosintetici sia dai filtri con i campioni che dai bianchi, secondo la procedura di Kishino et al. (1985), ed una nuova misurazione di riflettanza e trasmittanza delle particelle non algali. Dalle misure di trasmittanza e riflettanza del particellato, del particellato non algale e dei filtri bianchi è possibile determinare il valore dell'assorbanza delle diverse componenti otticamente attive (Tassan e Ferrari, 2002).

3.4.4. Pigmenti fotosintetici e popolamento fitoplanctonico

Negli studi sugli organismi fitoplanctonici, la biomassa è spesso stimata a partire dalla determinazione della quantità di clorofilla *a*, in quanto questo pigmento è proporzionale alla quantità di carbonio presente nella cellula. Questa proporzionalità non è costante, ma dipende dalla specie e dalle condizioni ambientali in cui l'organismo fitoplanctonico è abituato (Geider et al., 1998; Anning et al., 2000). Inoltre, la clorofilla *a* è un pigmento presente in maniera universale in tutte le specie di fitoplancton e può essere misurata in modo semplice e poco costoso. Nel 1983 è stata introdotta una nuova metodologia per lo studio ecologico di un popolamento fitoplanctonico, che prevede l'utilizzo della cromatografia liquida ad alta prestazione (HPCL, High Performance Liquid Chromatography; Mantoura e Llewellyn, 1983; Gieskes e Kraay, 1983). Con questa metodologia è possibile distinguere e quantificare i diversi pigmenti presenti nelle cellule fitoplanctoniche e diversi studi hanno utilizzato lo spettro pigmentario come un marker tassonomico (Jeffrey e Veski, 1997; Mangoni et al., 2004; Zapata et al., 2004; Rodríguez, 2006; Wright e Jeffrey, 2006; Jeffrey e Wright, 2006; Laza-Martinez et al., 2007; Mangoni et al., 2008). Questa metodologia non sostituisca

l'identificazione al microscopio, ma consente di conoscere rapidamente i principali gruppi algali che costituiscono un determinato popolamento (Wright e Jeffrey, 2006).

I pigmenti poi, oltre ad essere dei marker tassonomici, sono indicatori anche dello stato fisiologico della popolazione algale e sono in grado di evidenziare situazioni di stress (Demers et al., 1991; Brunet et al., 1992, Mangoni et al., 2009a e b).

L'acqua di mare campionata (5 l) durante la campagna di misure PAMELA è stata filtrata su filtri in fibra di vetro Whatman GF/F con un diametro ϕ 47 mm ed un reticolato capace di filtrare particelle inferiori a $0.7\mu\text{m}$. Successivamente il filtro viene conservato a -20°C in provette da centrifuga sigillate. Tale operazione è stata effettuata entro 2 ore dal campionamento.

L'analisi in laboratorio è stata effettuata dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze, dove i diversi pigmenti sono stati dapprima separati utilizzando la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) e successivamente quantificati utilizzando la classica metodologia spettrofotometrica: dall'analisi del cromatogramma ottenuto è possibile identificare i pigmenti e quantificarli utilizzando le aree sottoscritte dai diversi picchi.

3.4.5. Nutrienti totali e specati

Durante la filtrazione dei campioni prelevati durante la campagna PAMELA per le successive analisi sulla clorofilla *a*, una parte dell'acqua filtrata è stata raccolta per ulteriori analisi, in particolare: 50 ml per la determinazione dei nutrienti totali, 50 ml per i nutrienti specati e 150 ml per la sostanza gialla. Per bloccare la fermentazione, nelle Falcon utilizzate per i nutrienti, è stata aggiunta una goccia di cloruro di mercurio, HgCl_2 1%.

Le analisi dei nutrienti sono state svolte dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze e hanno riguardato i nutrienti totali. Su un'aliquota di campione di acqua di mare filtrato (filtri Whatman GF/F, 47 mm, $0.45\mu\text{m}$) e fissato con HgCl_2 1% sono state determinate le concentrazioni di azoto inorganico (nitrati e nitriti), di fosforo inorganico (fosfati) e di silicio inorganico (silicati). Le analisi sono state condotte per mezzo di un analizzatore automatico a flusso continuo (AutoAnalyzer, Bran-Luebbe) secondo metodi standard (Grasshoff K. et al. 1999; Saggiomo et al., 2010). Il sistema favorisce il mescolamento del campione con il reagente che finisce in una cella a flusso di cammino ottico compreso tra 1,5 e 5 cm dove si misura il massimo assorbimento ad una determinata lunghezza d'onda funzione della soluzione prodotta durante il mescolamento.

L'analisi dei nitriti si basa su una serie di reazioni che portano alla formazione di un composto diazoico colorato (Shinn, 1941, Bendschneider e Robinson, 1952). Questa procedura colorimetrica diretta è specifica per i nitriti ed è tra le più sensibili. Il picco di assorbanza è a 550 nm.

I nitrati sono invece analizzati successivamente alla riduzione a nitriti, in fase eterogenea, utilizzando il cadmio come riducente. Anche in questo caso si utilizza un metodo colorimetrico (Nydhal, 1976; Grasshoff, 1983) ed il massimo di assorbanza è a 550 nm.

Per la determinazione dei fosfati, si utilizza lo ione molibdato (MoO_4^{2-}) in ambiente acido, dove forma un complesso fosfomolibdico di colore blu, dalla riduzione dell'acido fosfomolibdico di colore giallo (Strickland e Parsons, 1968). La concentrazione di questo complesso è determinata per via colorimetrica (Deniges, 1920) ed il massimo di assorbanza è nell'infrarosso (880 nm).

Analogamente ai fosfati, per la determinazione dei silicati si utilizza lo ione molibdato in ambiente acido per la formazione di un poliacido silicomolibdico successivamente ridotto a blu di molibdeno. La concentrazione è determinata per via colorimetrica e il massimo di assorbanza è a 810 nm. Per evitare l'eventuale interferenza dei fosfati per i quali si utilizza una procedura simile, si utilizza l'acido ossalico, in grado di eliminare i fosfomolibdati (Strickland e Parsons, 1968).

3.4.6. Determinazione del Fe e di altri metalli in acqua di mare

La determinazione analitica del Fe e altri metalli in acqua di mare presenta due tipi di difficoltà: le basse concentrazioni dei metalli (spesso vicino al limite di rilevabilità) e la presenza di elevatissime concentrazioni di altri ioni, principalmente Na^+ e Cl^- , che producono interferenza sul bassissimo segnale analitico dei metalli da determinare.

Per la determinazione del Fe presente in acqua di mare, i campioni sono stati prelevati utilizzando bottiglie deterse con una serie di lavaggi, nei quali è stata utilizzata acqua purificata e deionizzata MilliQ, HNO_3 in diverse concentrazioni, asciugate sotto cappa a flusso laminare e sigillate in doppio sacchetto, aperto solo al momento del campionamento al fine di evitare contaminazioni (Grotti et al., 2001)

L'analisi analitica è stata svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, dove è stata messa a punto una metodologia basata sulla preconcentrazione su resina Chelex 100. Tali resine sono costituite da materiale polimerico funzionalizzato con gruppi acetato ed hanno alta affinità per i metalli (e più in generale per gli ioni bi- e trivalenti), mentre hanno affinità bassa o nulla per Na e altri ioni monovalenti. Il principio generale si basa quindi sul far passare attraverso una colonna di tipo cromatografico riempita di resina Chelex 100 in forma acida, una certa quantità (esattamente misurata) di acqua di mare e successivamente estrarre i metalli legati alla resina con un piccolo volume di soluzione di HNO_3 circa 1M. In questo modo la resina ritorna nelle condizioni iniziali (cioè in forma acida) e i metalli contenuti nella soluzione iniziale che ha attraversato la colonna sono concentrati in un piccolo volume. Facendo passare una quantità di HNO_3 pari a 2,5 ml si ottiene un primo estratto contenente tutto il metallo presente nel campione. Un secondo estratto, sempre utilizzando 2,5 ml di HNO_3 1M, è utilizzato come bianco di riferimento per la procedura analitica.

Rispetto al metodo in batch, con il quale la resina è utilizzata direttamente all'interno del campione dove viene mescolata e successivamente filtrata o lasciata decantare (metodo discontinuo), il metodo della colonna

di estrazione presenta notevoli vantaggi in termini di resa di estrazione, ridotta contaminazione dovuta anche alla ridotta manipolazione del campione e migliore riproducibilità (Paulson, 1986).

La concentrazione del Fe e degli altri metalli nei due estratti è stata effettuata mediante tecnica ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spettroscopy), utilizzando un ICP-AES Varian 720-ES equipaggiato con nebulizzatore a ultrasuoni U5000 ATC Cetac Technologies Inc. che consente di migliorare le prestazioni analitiche dell'ICP-AES in termini di limite di rilevabilità, riducendolo di un ordine di grandezza.

La determinazione dei metalli è stata effettuata con il metodo dello standard interno (Ge 1 ppm) aggiunto sia agli standard che ai campioni. Le rette di calibrazione sono state preparate giornalmente per diluizione di soluzioni multistandard concentrate (100 mg/L) con HNO₃ 1%, distillato al di sotto della temperatura di ebollizione (s-b, sub boiled distilled). I diversi parametri sinora descritti, sono riportati in Tabella 2.

Resina	Chelex 100 200-400 mash
Riempimento colonna	1.5 g di resina
Soluzione estraente	HNO₃ 1M ottenuto per diluizione di s.-b.HNO₃ *
Flusso in colonna	2.5 mL/min
Volume di acqua di mare filtrata	500mL
Estratto 1	2.5mL portato a 5 mL
Estratto 2	2.5 mL portato a 5 mL
Rapporto di concentrazione	1:100
* s-b HNO₃: HNO₃ ottenuto per distillazione al di sotto del punto di ebollizione	

Tabella 2 – Parametri operativi dell'estrazione del Fe e di altri metalli.

3.5. Misure con il fluorimetro PAM e stime del tasso di fotosintesi

Le curve PI rappresentano il rapporto che intercorre tra tasso di fotosintesi e irradianza ed esistono diverse funzioni che le descrivono. In generale, una curva PI può essere suddivisa in tre parti: una prima fase, luce-limitata in cui il tasso di fotosintesi, P, aumenta linearmente all'aumentare dell'irradianza, I; una fase luce-saturata in cui i valori di P raggiungono il massimo e non vi sono ulteriori incrementi all'aumentare dell'irradianza; ed infine una fase luce-inibita in cui all'aumentare dell'irradianza vi è una riduzione del tasso di fotosintesi (Figura 9)

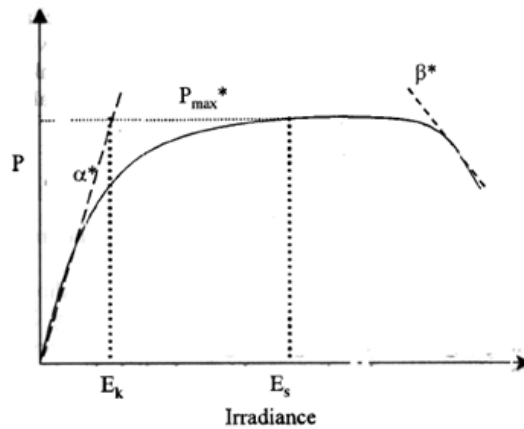


Figura 9 – Schema curva fotosintesi-irradianza.

Il punto E_k , individuato geometricamente corrisponde al valore di irradianza in cui il tasso di fotosintesi raggiunge il suo massimo specifico (P_{max}), noto anche con il termine di capacità fotosintetica. La pendenza della curva, α , nella fase luce-limitata è una misura dell'efficienza alla quale la biomassa fitoplanctonica è in grado di utilizzare la luce nel processo fotosintetico, ed è data dal rapporto tra P_{max} ed E_k . La pendenza della curva ed il valore di P_{max} variano in funzione del popolamento fitoplanctonico oggetto di studio.

L'espressione più completa delle curve fotosintesi-irradianza è stata proposta da Platt nel 1980 (equazione 52) ed include i diversi parametri sopra descritti ed un fattore di fotoinibizione (β).

$$P = P_{max} \left(1 - e^{\frac{-\alpha I}{P_{max}}} \right) e^{\frac{-\beta I}{P_{max}}} \quad Eq. 6$$

L'efficienza fotosintetica ha un limite imposto dai processi chimici coinvolti nel processo di fotosintesi e solo il 25% della luce assorbita porta all'effettiva fissazione di una mole di CO_2 , in mare questo valore si riduce al 18% (Kirk, 1994). Esprimendo l'efficienza fotosintetica in termini di efficienza quantica, ovvero sulla base del numero di molecole di CO_2 fissate per fotoni di luce assorbiti, questa non supera il 12.5% (10% in ambiente acquatico; Kirk, 2006).

Durante la campagna di misure, nei diversi siti di campionamento, sono state effettuate misure di fluorescenza della clorofilla a sui campioni prelevati nei diversi siti di campionamento, utilizzando un fluorimetro ad impulso modulato (PAM, Pulse Amplitude Modulated). Queste misure consentono di determinare alcuni parametri foto adattativi della curva PI, l'efficienza fotosintetica, ovvero la capacità da parte delle cellule fitoplanctoniche di convertire l'energia luminosa assorbita in energia chimica, e una stima della concentrazione della clorofilla a .

In Figura 10 è riportata la sequenza di una traccia tipica di una misura di fluorescenza.

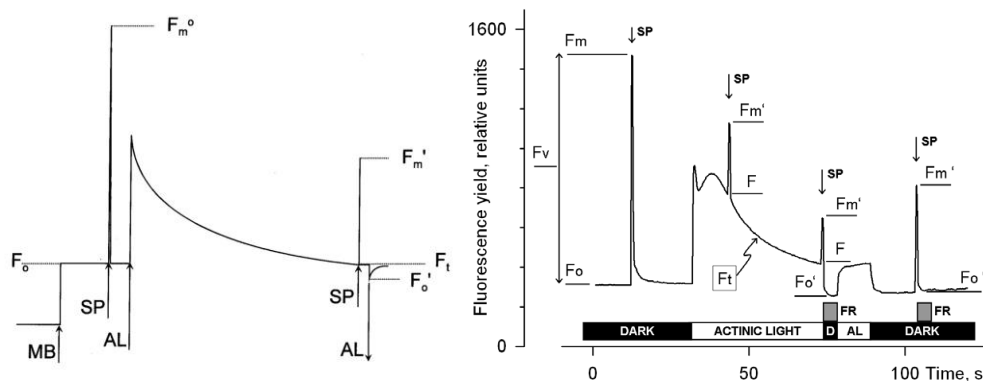


Figura 10 – Tipica traccia di una misura di fluorescenza: MB è una luce misurata, F_0 è la misura del livello zero di fluorescenza, SP è un flash di luce saturante, F_m^0 o F_m è il livello massimo di fluorescenza con il fitoplancton adattato al buio, AL è una luce in grado di guidare la fotosintesi (Actinic Light), F_m' è il livello massimo di fluorescenza in condizioni di luce, F_t è il livello di fluorescenza in assenza del flash saturante, F_0' è il livello zero di fluorescenza con il campione adattato ad un ambiente illuminato. Nello schema a sinistra, le frecce verso l'alto indicano un'applicazione di una certa quantità di luce, mentre le frecce verso il basso l'eliminazione della fonte di luce (Maxwell and Johnson, 2000).

I parametri più comuni derivati da misure di fluorescenza con i campioni adattati a condizioni di buio e di luce, sono riportati nella Tabella 3.

Parametro	Equazione
L'efficienza fotochimica potenziale (F_v/F_m^0) dei centri di reazione del fotosistema II o resa quantica massima del fotosistema II (Kitajima and Butler, 1975)	$(F_m^0 - F_0)/F_m^0 = F_v/F_m^0$
L'efficienza fotochimica effettiva, Y(II), dei centri di reazione del fotosistema II o resa quantica effettiva del fotosistema II derivata dalla media dei valori ottenuti alle diverse intensità di irradianza (Genty et al., 1989)	$Y(II) = (F_m' - F_t)/F_m'$
Il coefficiente di quenching fotochimico di fluorescenza (van Kooten and Snel, 1990) o anche la frazione dei centri di reazione aperti del fotosistema II (qP).	$(F_m' - F_t)/(F_m' - F_0')$
Coefficiente di quenching fotochimico di fluorescenza (van Kooten and Snel, 1990); fornisce una stima dei centri di reazione del fotosistema II aperti.	$q_P = F_m' - F/F_m' - F_0'$
Coefficiente di quenching non fotochimico di fluorescenza (van Kooten and Snel, 1990)	$q_N = 1 - F_m' - F_0'/F_m' - F_0$
Quenching non fotochimico di fluorescenza (Bilger and Björkman, 1990)	$NPQ = F_m/F_m' - 1$

Tabella 3 – Parametri principali derivati da misure di fluorescenza

Per le misure di F_v/F_m è importante che i campioni siano acclimatati al buio in modo che tutti i centri di reazione siano aperti e la dissipazione non fotochimica dell'energia di eccitazione fornita sia minima. L'efficienza fotochimica potenziale dei centri di reazione, in condizioni ottimali è di 0.7-0.8. Valori inferiori indicano situazioni di stress. L'efficienza fotochimica effettiva è una stima invece dell'uso fotochimico dell'energia di eccitazione fornita in condizioni di presenza di luce. In questo caso i centri di reazione del fotosistema II sono parzialmente chiusi e l'energia in eccesso viene dissipata sotto forma di altri tipi di energia non fotochimica, come il calore. I parametri associati con il quenching non fotochimico sono q_N e NPQ .

Dall'efficienza fotochimica effettiva può essere calcolato il flusso di elettroni relativo (ETR, Electron Transport Rate), ottenuto dal prodotto tra l'efficienza fotochimica effettiva, $Y(II)$ e l'irradianza PAR:

$$ETR = PAR \cdot ETR^* \cdot P_{PS2}/P_{PPS} \cdot Y(II) \quad Eq. 7$$

In questa equazione, ETR^* è il coefficiente di assorbimento dei fotoni da parte dei pigmenti fotosintetici. Il valore di questo parametro, all'interno del software di controllo del PAM-fluorimetro (WinControl-3), è impostato automaticamente pari a 0.84, valore medio di molte foglie verdi. Il rapporto P_{PS2}/P_{PPS} esprime i fotoni assorbiti dal fotosistema II rispetto ai fotoni assorbiti dai pigmenti fotosintetici. Anche questo parametro è automaticamente e ragionevolmente impostato a 0.5, se si considera la presenza di trasporto di elettroni lineare e un uguale tasso di trasferimento di elettroni nel fotosistema I e II.

Rappresentando su un grafico il flusso di elettroni relativo e l'irradianza PAR, è possibile ricostruire la curva PI (Figura 11)

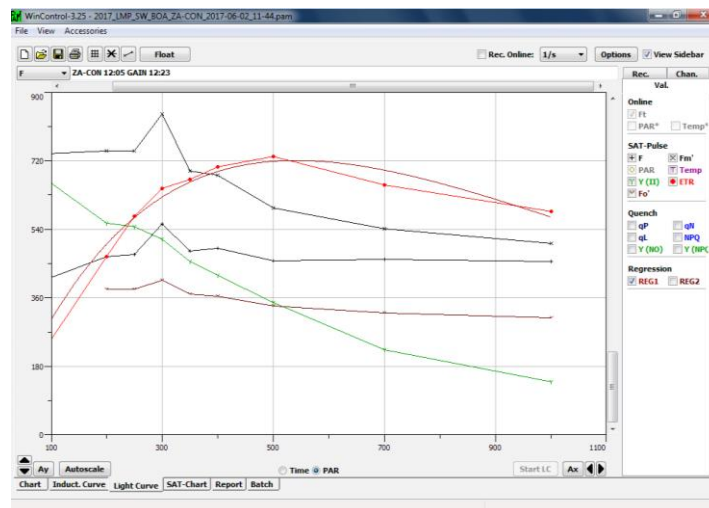


Figura 11- Schermata software Win-Control v. 3.25 per la gestione delle misure di fluorescenza con il fluorimetro PAM. In rosso è rappresentato il tasso flusso di elettroni relativo (ETR, Relative Electron Transfer Rate) con relativa curva di fit (rosso scuro), in verde l'efficienza fotochimica effettiva, nonché i valori di F_o' , F_m' ed F con simboli diversi.

La curva di regressione utilizzata per il fit dei diversi valori di ETR al crescere dell'intensità luminosa è analoga a quella proposta da Platt e tiene conto del fenomeno di inibizione.

$$ETR = ETR_{mPot} \cdot \left(1 - e^{\frac{-\alpha \cdot PAR}{ETR_{mPot}}} \right) \cdot e^{\frac{-\beta \cdot PAR}{ETR_{mPot}}} \quad Eq. 8$$

ETR_{mPot} è il flusso relativo di elettroni massimo potenziale da cui si ottiene il valore di irradianza, I_b , a cui ha inizio il fenomeno di fotoinibizione:

$$I_b = \frac{ETR_{mPot}}{\beta} \quad Eq. 9$$

mentre in analogia con la curva di Platt si ha un ETR massimo (ETR_m) da cui si deriva il valore di irradianza I_k :

$$I_k = \frac{ETR_m}{\alpha} \quad Eq. 10$$

Durante la campagna PAMELA, sono state effettuate diverse misure di fluorescenza modulata come descritto in Lazzara et al., (2010) nei tre siti di campionamento: uno giornaliero presso la boa e nell'area marina protetta; due al giorno presso il sito di Cala Croce.

Entro due ore dal campionamento, l'acqua di mare è stata aliquotata in una cuvette e lasciata al buio per 3 minuti. Trascorso questo periodo di tempo sono state effettuate misure della resa della fluorescenza minima (F_o) e massima (F_m^o) applicando un impulso luminoso saturante, con misure in tre repliche. Ulteriori tre repliche sono state effettuate applicando, dopo 3 min di incubazione, una serie di impulsi di luce saturante ad intensità crescente, e ottenendo informazioni sui segnali di fluorescenza minimi (F_o') e massimi (F_m') sotto irradianza attinica.

Tra i parametri definiti di quenching fotochimico ci sono la resa quantica del fotosistema II, la porzione di centri di reazione aperti nel fotosistema II e la resa quantica massima del fotosistema II. Per limitare al minimo gli effetti di dissipazione del surplus di energia sotto forma di calore, le misure di fluorescenza vengono effettuate anche in seguito ad un periodo di adattamento al buio da parte del fitoplancton.

I valori di ETR possono essere convertiti nel tasso di evoluzione della produzione di O_2 assumendo che 4 (il minimo teorico) o 5 elettroni (il minimo misurato, equivalente a 10 fotoni assorbiti da entrambi i fotosistemi; Ley and Mauzerall, 1982) sono necessari per produrre una molecola di O_2 (Kromkamp et al., 2008).

La produttività è calcolata dai valori di ETR utilizzando la seguente equazione:

$$P^B = PAR \cdot Y(II) \cdot \alpha^* \cdot 0.5 \cdot \Phi_e \cdot PQ^{-1} \quad Eq. 11$$

dove Φ_e è il numero di separazioni di carica in PSII e PSI necessarie per produrre una molecola di ossigeno, Pq è il quoziente fotosintetico (Kromkamp and Forster, 2003) e il prodotto $PAR \cdot Y(II) \cdot \alpha^* \cdot 0.5$ corrisponde a ETR. Per questo calcolo si assume che per produrre una molecola di ossigeno sono necessari 10 fotoni ($\Phi_e=0.1$), mentre il valore PQ si assume pari a 1.1 (Williams and Robertson, 1991). In questa

campagna di misura, i valori di a^* sono stati determinati e pertanto possono essere utilizzati al posto del valore fisso posto pari a 0.84.

Utilizzando il coefficiente di attenuazione verticale (K_d) per determinare il campo di luce subacqueo, i parametri della curva fotosintesi irradianza determinati dalle misure di fluorescenza, la concentrazione di clorofilla a e la media oraria dell'irradianza PAR incidente, la stima di P ad ogni profondità z potrà essere ottenuta da:

$$P_z = [Chl\ a] \cdot P_{max}^B \cdot \left[1 - e^{\left(\frac{PAR_z \cdot \alpha^B}{P_{max}^B} \right)} \right] \cdot e^{\left(\frac{PAR_z \cdot \beta}{P_{max}^B} \right)} \quad Eq. 12$$

Dal momento che i valori di clorofilla a in questo studio sono disponibili solo in superficie, ad eccezione del 26/05/2017, la produzione primaria può essere determinata utilizzando il modello di Morel e Berthon (1989) che ne ricostruisce il profilo all'interno della zona eufotica.

A questo punto è possibile calcolare una stima della produzione primaria giornaliera basata sulle curve fotosintesi irradianza, secondo la relazione di Antoine and Morel (1996) del tipo WRDM (Wave-Length-Depth-Resolved-Model):

$$PP = 12 a_{max}^* \phi_{\mu\ max} \int_0^L \int_0^D \int_{400\ nm}^{700\ nm} Chl(z) PUR(z, t, \lambda) f[\chi(z, t)] dt dz d\lambda$$

dove L è la lunghezza del giorno, D è la profondità della zona eufotica, a_{max}^* è il valore massimo dell'assorbimento specifico nello spettro della clorofilla, $\phi_{\mu\ max}$ è la resa quantica massima della crescita fototrofica, PUR è la frazione di PAR potenzialmente assorbita da tutte le specie algali, $f(\chi)$ è la funzione della curva fotosintesi-irradianza dove χ rappresenta il rapporto tra PUR e l'irradianza di foto-saturazione, E_k .

4. Risultati

4.1. Misure di irradianza PAR e condizioni atmosferiche

Durante la campagna PAMELA sono state effettuate misure di irradianza PAR presso la stazione di osservazione di Lampedusa con i sensori PAR Li-190 sn #101551 e #102974. I due sensori sono stati calibrati rispettivamente il 15/12/2015 e il 15/04/2016. Utilizzando la metodologia sviluppata in questo lavoro di tesi, le misure PAR sono state ricalibrate rispetto alle misure del radiometro MFRSR. La serie disponibile durante la campagna di misure ed utilizzabile per la stima della produzione primaria, è riportata in Figura 12.

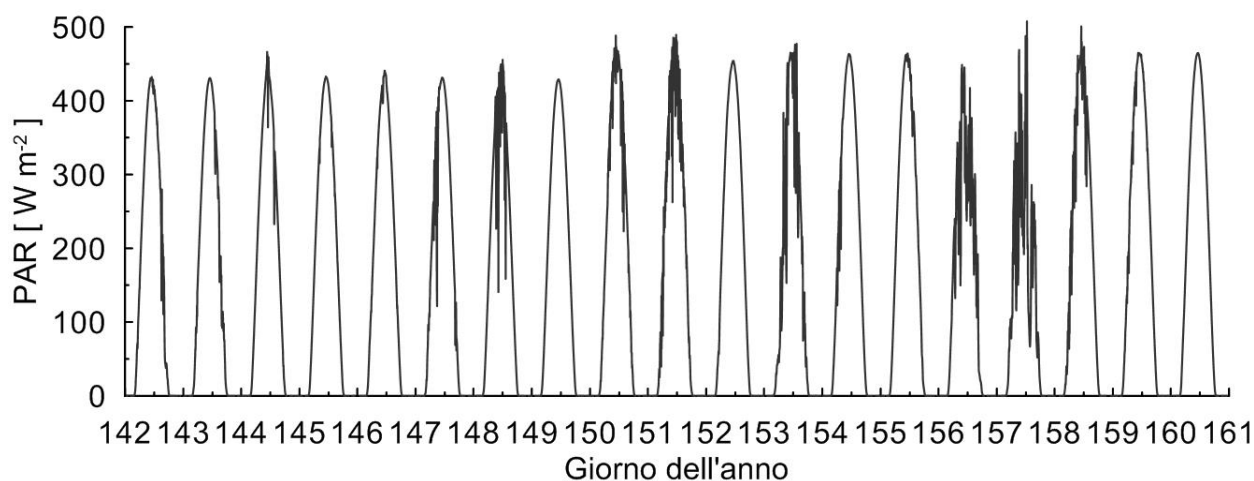


Figura 12 – Misure PAR durante la campagna di misure dal 22/05/2017 al 10/06/2017 (medie ogni 5 minuti).

Alcuni giorni presentano condizioni di cielo sereno, come il 29 maggio (giorno 149) ed il 1° giugno (giorno 152). A causa di un problema al software di acquisizione, le misure utili per la determinazione dello spessore ottico degli aerosol nel visibile e dell'esponente di Ångström non sono disponibili dal 30 maggio al 9 giugno. Le informazioni sono state così recuperate utilizzando i dati AERONET provenienti dalla vicina stazione di Gozo (36.03°N, 14.265°E; Malta). I dati di Malta utilizzati sono di livello 1.5 e i valori di spessore ottico a 500 nm sono riportati affiancati ai valori determinati a Lampedusa in Figura 13.

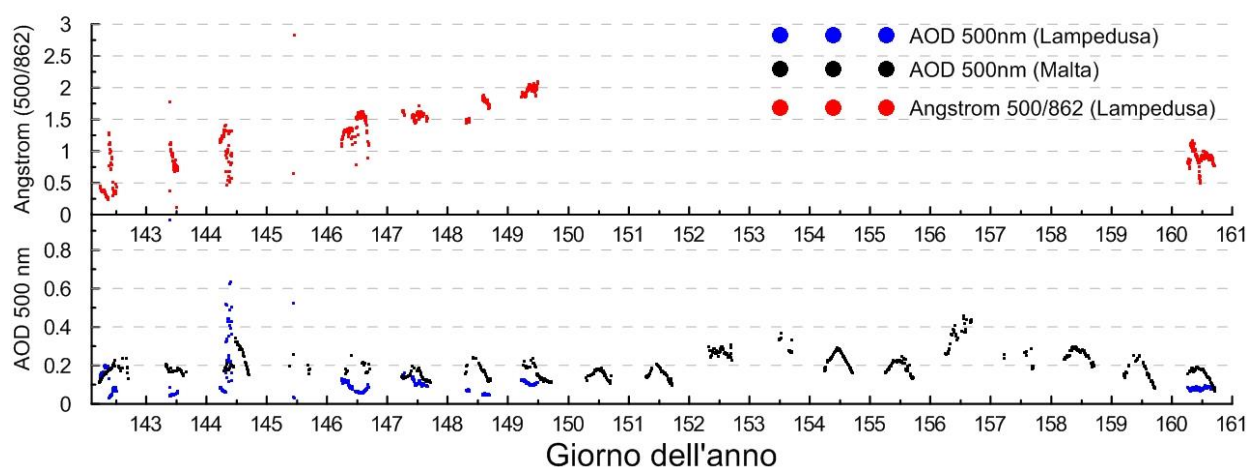


Figura 13 – Proprietà ottiche degli aerosol durante la campagna PAMELA: i puntini blu rappresentano lo spessore ottico degli aerosol a 500 nm presso il sito di Lampedusa, i puntini neri i valori dello spessore ottico degli aerosol a 500 nm a Malta (dati AERONET), i puntini rossi sono i valori dell'esponente di Ångström (500/862) a Lampedusa.

Presso il sito AERONET di Malta, i valori dell'esponente di Ångström sono calcolati tra le lunghezze d'onda 440 e 870 nm e sono riportati in

Figura 14.

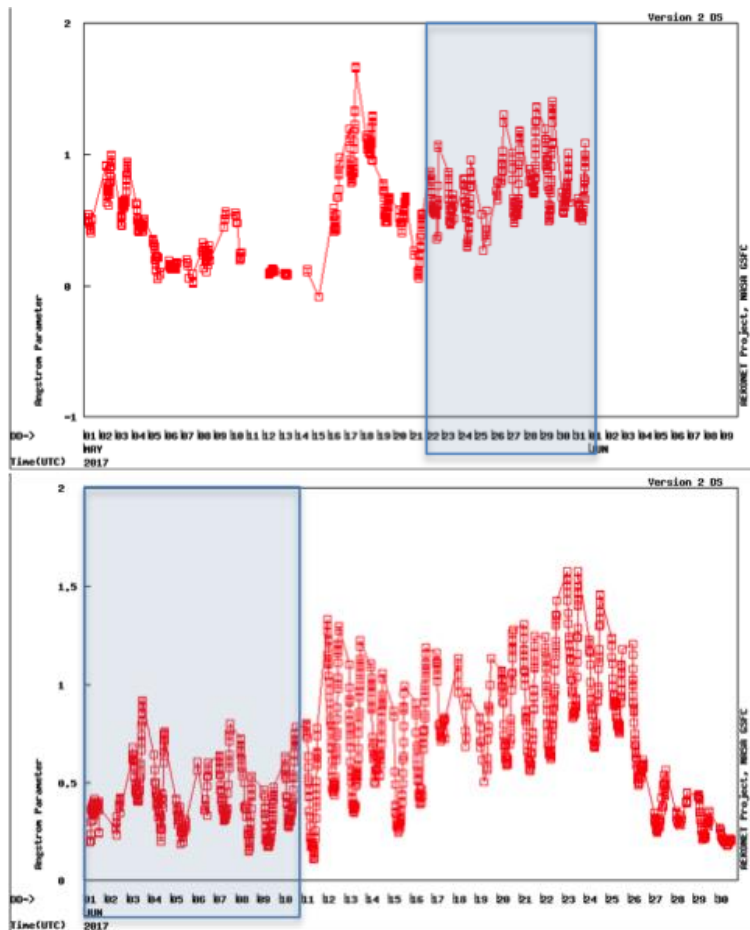


Figura 14 – Andamento dei valori dell’esponente di Ångström presso il sito AERONET di Malta (Gozo, 36°02’02”N, 14°15’54”E) durante il mese di maggio (a sinistra) e giugno (a destra). Nei riquadri azzurri sono evidenziati i giorni della campagna

Nel sito di Lampedusa invece, lo spessore ottico degli aerosol e l’esponente di Ångström, sono stati ricavati anche utilizzando le misure dei due fotometri solari Middleton a quattro canali, uno con campo di vista stretto (SP02-L; FOV=2.5°) e l’altro con campo di vista ampio (SP02; FOV=5°). I quattro canali sono centrati intorno alle lunghezze d’onda: 412, 500, 812, 862 nm (SP02-L) e 412, 500, 862 e 1020 nm (SP02). I parametri ottici determinati dal Laboratorio di Osservazione e Analisi della Terra e del Clima dell’ENEA, sono riportati in Figura 15.

Inoltre, presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche dell’ENEA è installato un radiometro MFRSR che lavora nell’intervallo spettrale ultravioletto.

Lo stesso ha acquisito con continuità durante la campagna e ci ha consentito di derivare lo spessore ottico degli aerosol utilizzando la banda centrata intorno alla lunghezza d’onda di 331 nm (Figura 16). I dati mostrano una limitata variabilità dello spessore ottico durante tutto il periodo della campagna.

Le informazioni relative alle condizioni meteorologiche durante la campagna di misure sono state ricavate dalla stazione meteo installata a Lampedusa e dai radiosondaggi effettuati dal 1° al 4 giugno, in concomitanza con il passaggio nei pressi della boa della nave oceanografica Minerva Uno e durante giornate

in cui era atteso un evento di trasporto desertico. L'andamento dei valori di temperatura, umidità relativa, velocità e direzione del vento a terra, presso la Stazione di Osservazioni Climatiche, sono riportati in Figura 17.



Figura 15 – Valori di spessore ottico degli aerosol a 500 nm determinati utilizzando i dati dei due Middleton SP02 e SP02-L con campi di vista diversi (in basso) e valori dell'esponente di Ångström utilizzando i canali centrati intorno a 500 e 862 nm (in alto). Nel rettangolo rosso sono compresi i giorni della campagna PAMELA.

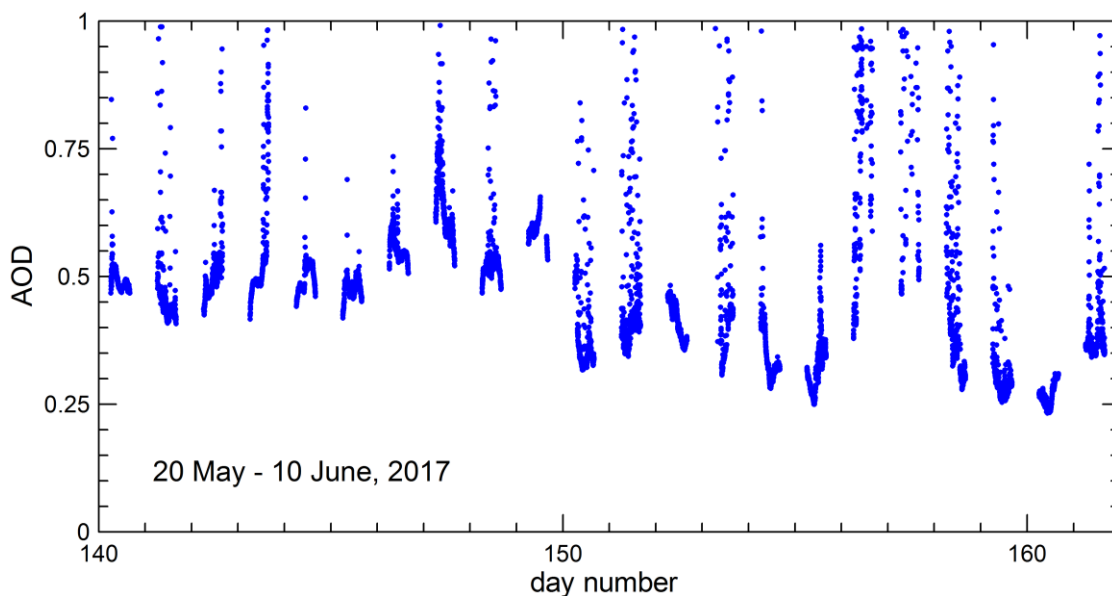


Figura 16 – Spessore ottico degli aerosol (AOD) a 331 nm a Lampedusa dal 20 maggio al 10 giugno. I dati relativi alle nubi (picchi di spessore ottico) non sono stati eliminati

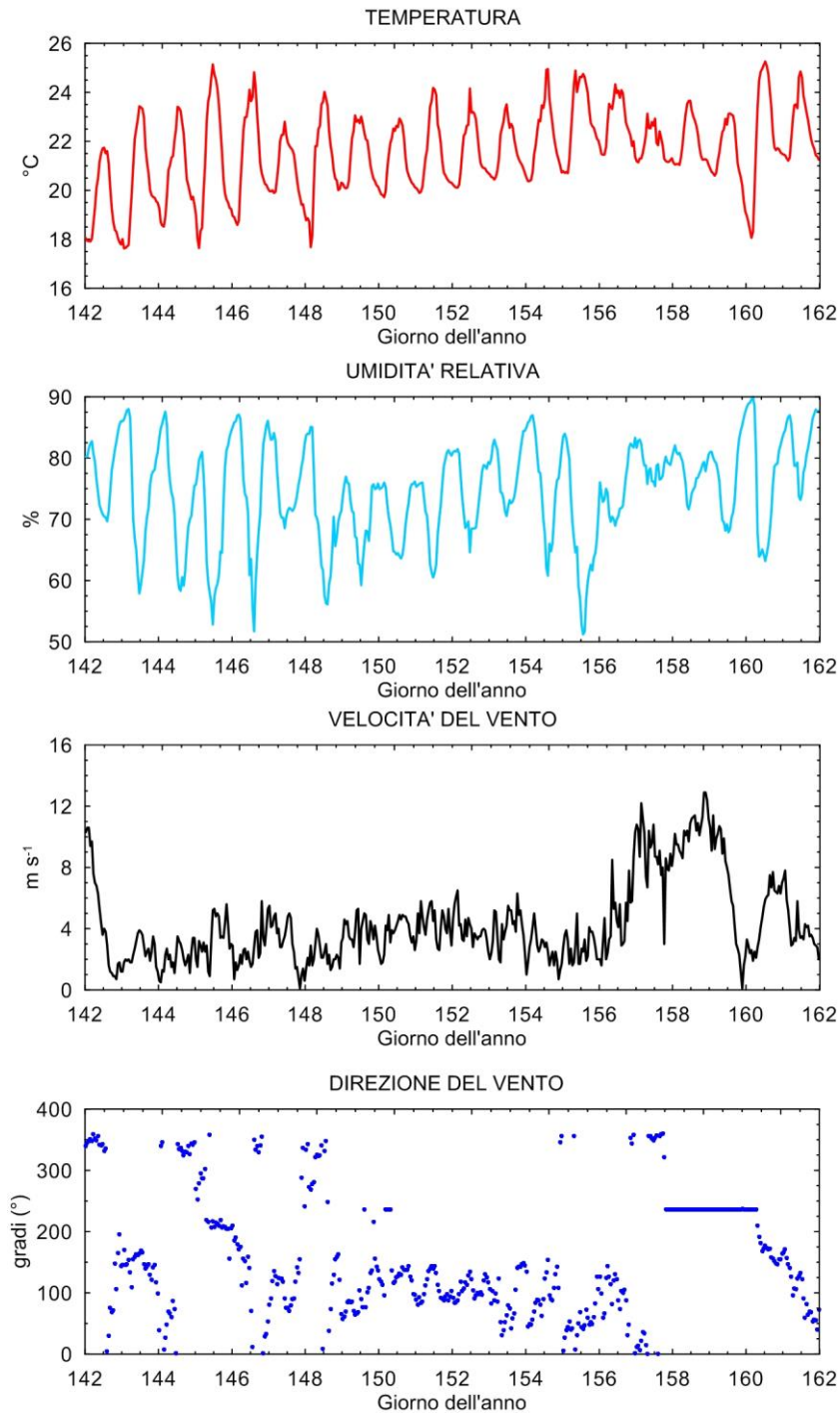


Figura 17 – Dati meteorologici durante la campagna di misure: temperatura (°C), umidità relativa (%), velocità del vento (m s⁻¹) e direzione del vento (°). I valori costanti di direzione del vento tra i giorni 157 e 160 sono dovuti ad un problema strumentale.

Le condizioni meteorologiche durante la campagna sono state varie, con un periodo piuttosto stabile nella fase centrale e un peggioramento verso la fine. Durante i giorni in cui sono stati effettuati i radiosondaggi, era presente una certa stabilità, con un PBL attestato fra i 200 e i 300 m di quota.

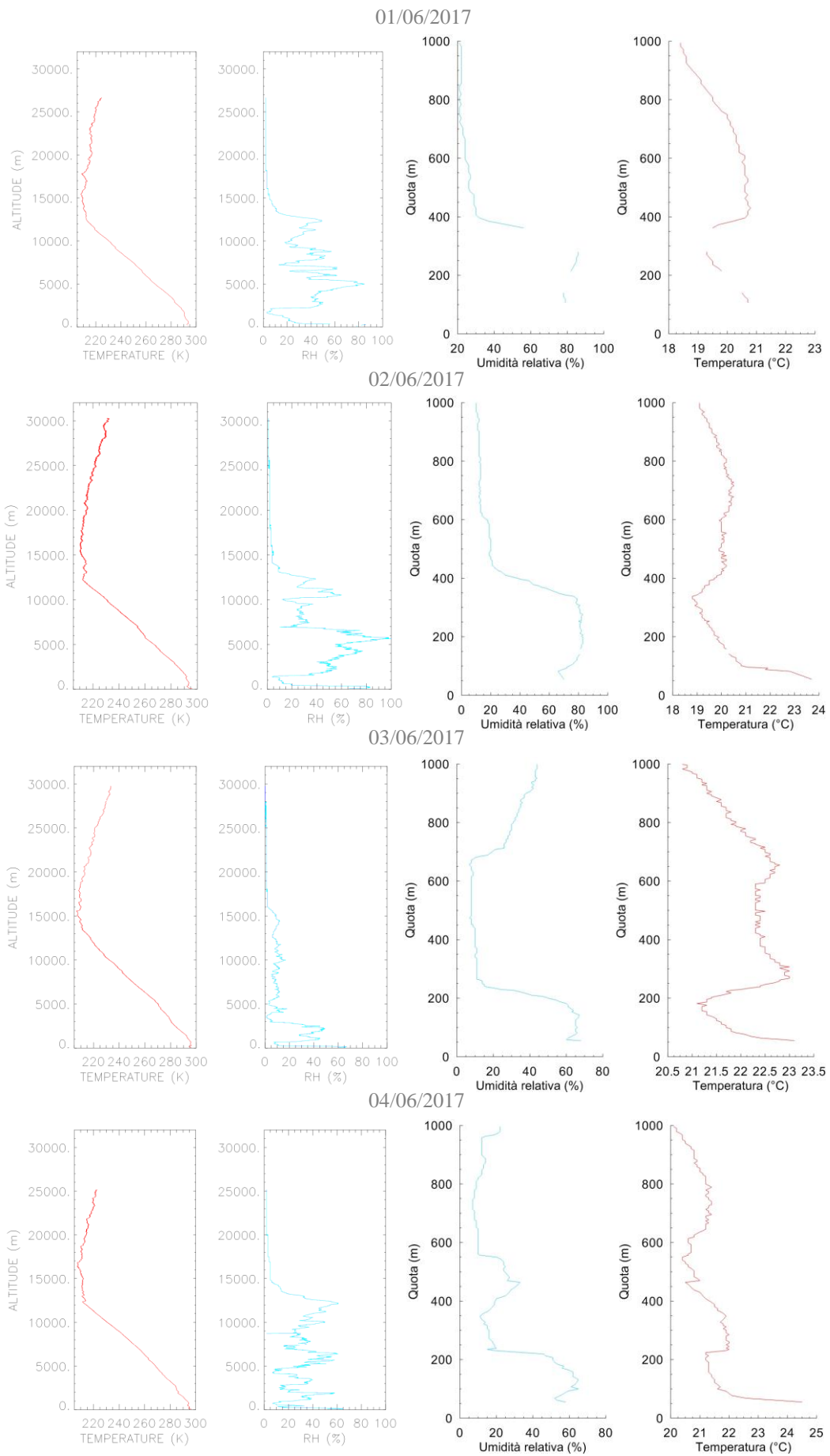


Figura 18 – Profili di temperatura ed umidità relativa durante l’ascesa del pallone per i radiosondaggi (a sinistra) e dettaglio di temperatura e umidità relativa per l’identificazione della quota di inversione e del PBL (a destra).

La stratificazione verticale e la distinzione delle diverse masse d'aria si può osservare anche nelle retrotraiettorie ricavate utilizzando il modello Hysplit della NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). A partire dal sito di Lampedusa, è stata ricostruita la traiettoria di provenienza di masse d'aria poste a 200 (dentro il PBL), 1000 e 2000 m.

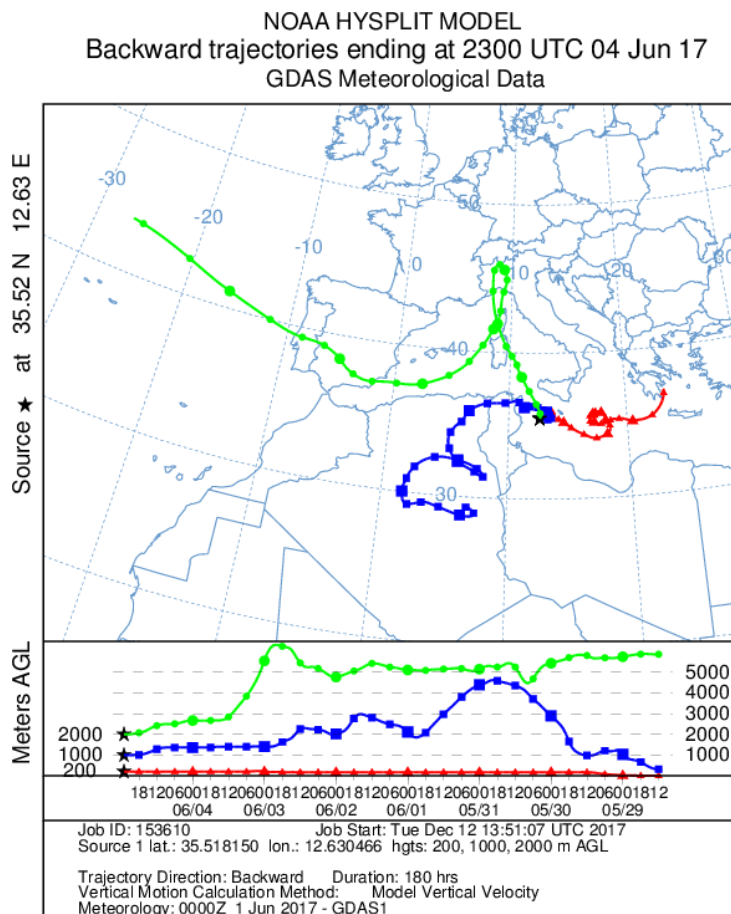


Figura 19 - Retrotraiettorie masse d'aria alle quote di 200, 1000 e 2000 m sopra la Stazione di Osservazione di Lampedusa (modello Hysplit) a partire dalle ore 23 del 04/06/2017.

Lo strato intermedio intorno a 1000 m di quota, nei giorni precedenti il 04/06/2017, ha attraversato una zona desertica, mentre gli altri due hanno attraversato essenzialmente aree marine.

Infine, utilizzando i dati disponibili presso la Stazione di Osservazioni Climatiche dell'ENEA della radiazione ultravioletta è stato calcolato l'indice UV, che esprime la misura alla quale la radiazione UV è in grado di indurre una reazione eritematosa. Questo valore si calcola applicando la seguente formula:

$$I_{UV} = k_{er} \cdot \int_{250\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} \cdot s_{er}(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 13}$$

dove E_{λ} è l'irradianza spettrale espressa in $\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$, s_{er} è un fattore di efficacia ("peso") definito dallo spettro d'azione eritemigena e k_{er} è una costante pari a $40 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$.

I fattori che influenzano l'intensità di radiazione UV che giunge al suolo sono l'angolo zenitale solare, la latitudine e l'altitudine, la copertura nuvolosa, l'albedo superficiale e l'ozono.

Le misure spettrofotometriche di ozono a Lampedusa sono effettuate abitualmente. Nella Figura 20 sono riportate le medie giornaliere di ozono sovrapposte ai massimi giornalieri di indice UV.

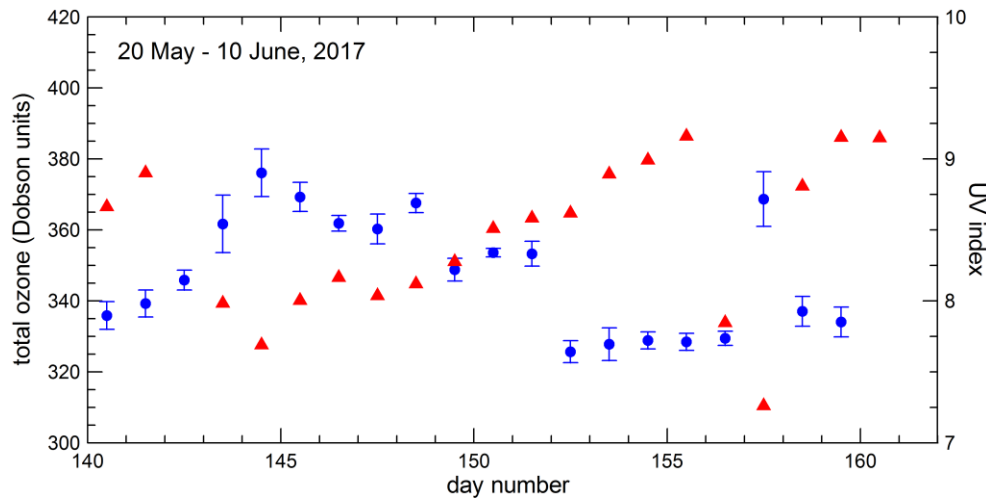


Figura 20 – Medie giornaliere e deviazione standard dell’ozono atmosferico (in blu) e valori massimi giornalieri dell’indice UV (in rosso).

In questo grafico possiamo osservare come all’aumentare dell’ozono, il valore massimo di indice UV tenda a diminuire, confermando l’importante ruolo nell’assorbimento della radiazione UV svolto da questo gas.

4.2. Profili di flusso attinico PAR in mare

Durante la campagna PAMELA 2017 sono state effettuate, per la prima volta a Lampedusa, misure di flusso attinico PAR in mare utilizzando il sensore Li-193. La metodologia per l’acquisizione delle misure è stata perfezionata durante la campagna. Sono disponibili 9 giornate di misure, a causa delle condizioni meteo-marine che non sempre hanno reso possibile l’uscita in mare, e l’acquisizione è avvenuta una volta con il sensore rivolto verso l’alto a misurare il flusso attinico diretto verso il basso e una volta con il sensore rivolto verso il basso a misurare il flusso attinico diretto verso l’alto.

I diversi profili acquisiti risentono delle condizioni atmosferiche (presenza o meno di nubi), delle condizioni marine ovvero presenza o meno di onde che, oltre a rendere meno stabile il sensore, hanno inciso sulla misura focalizzando la luce in profondità come una grande lente e in alcuni casi dell’effetto dell’ombra dell’imbarcazione sui primi metri della colonna d’acqua.

Durante l’immersione il sensore è stato corredato di una videocamera subacquea che ha potuto registrare e permettere di identificare le criticità appena descritte. Inoltre, dal 31/05/2017 al 03/06/2017 è stata installata sul gommone anche una camera con una superficie emisferica ed un campo di vista di 190° (All Sky Cam – Moonglow) che ha acquisito immagini del cielo ogni minuto. Questo ci consente di determinare la presenza o meno di nubi durante le misurazioni.

Le misure del flusso attinico PAR sono state acquisite con un Datalogger CR1000 (Figura 21).

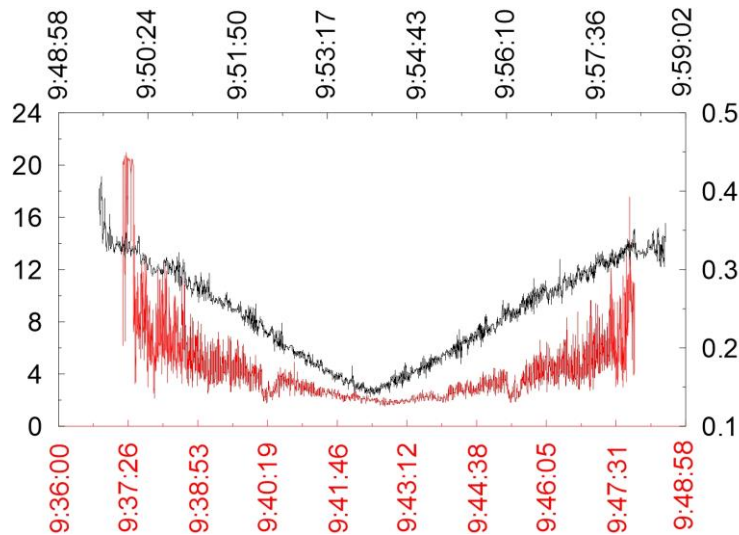
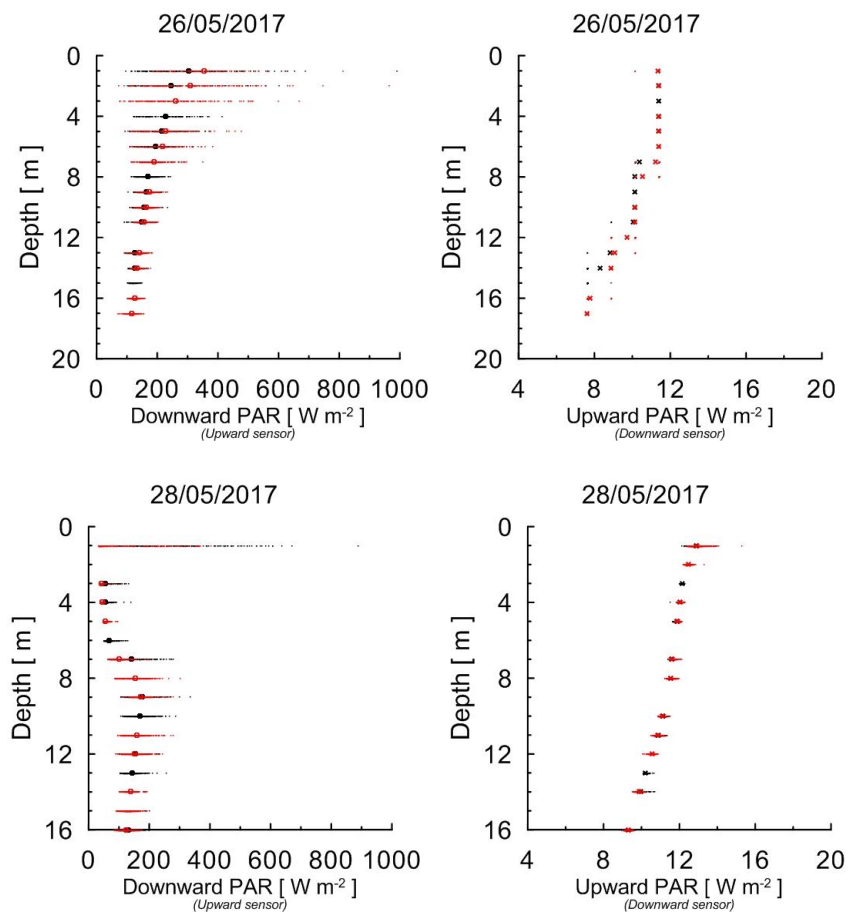
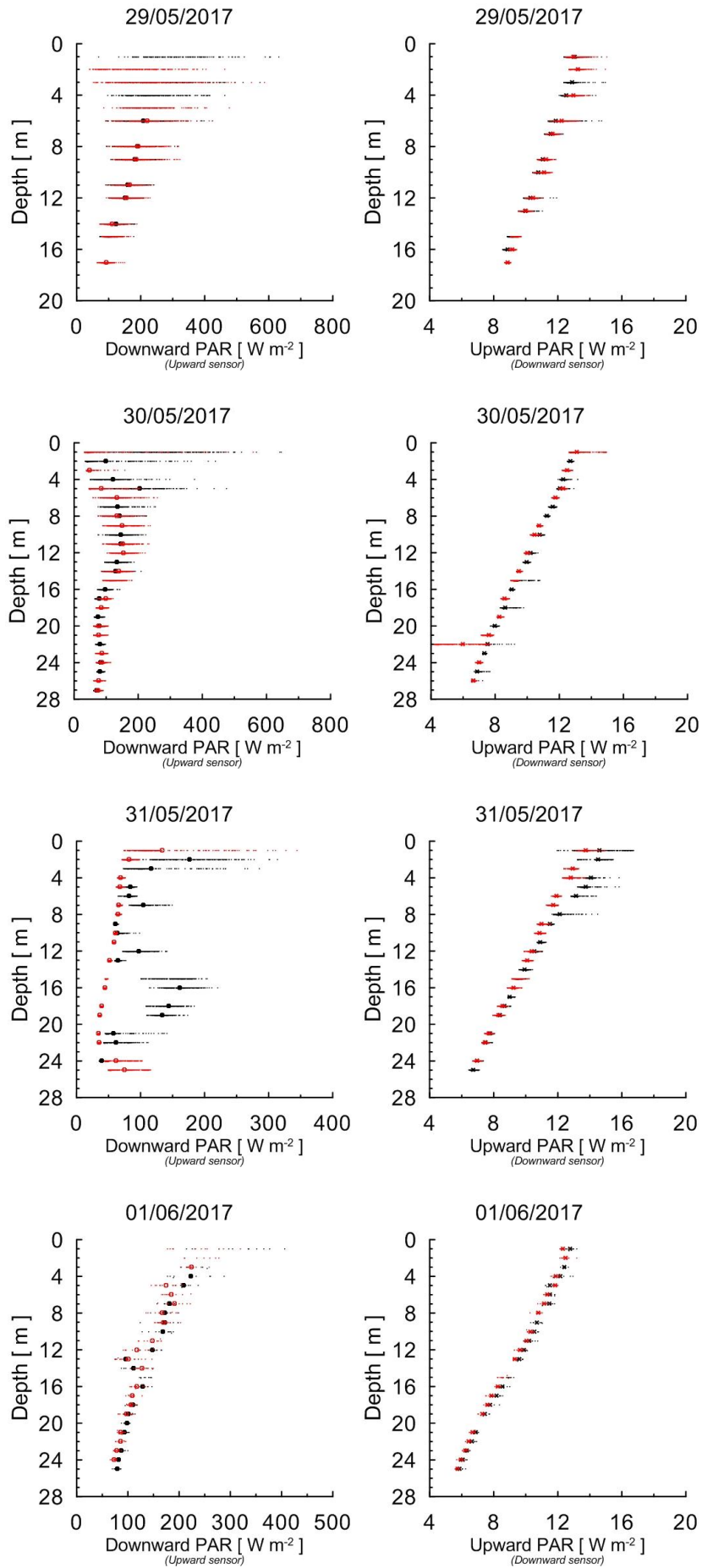


Figura 21 – Serie temporale delle misure di flusso attinico PAR del 01/06/2017. In rosso le misure acquisite con il sensore verso l’alto, in nero con il sensore verso il basso. L’unità di misura è in mV, la scala sull’asse delle ordinate a sinistra si riferisce alle misure con il sensore verso l’alto, quello a destra alle misure con il sensore verso il basso.

Le stesse sono state dapprima allineate con le diverse profondità registrate a intervalli temporali regolari e, successivamente, è stata applicata la costante di calibrazione riportata nel certificato dello strumento. Questa prima analisi ha portato ai risultati preliminari riassunti in Figura 22.





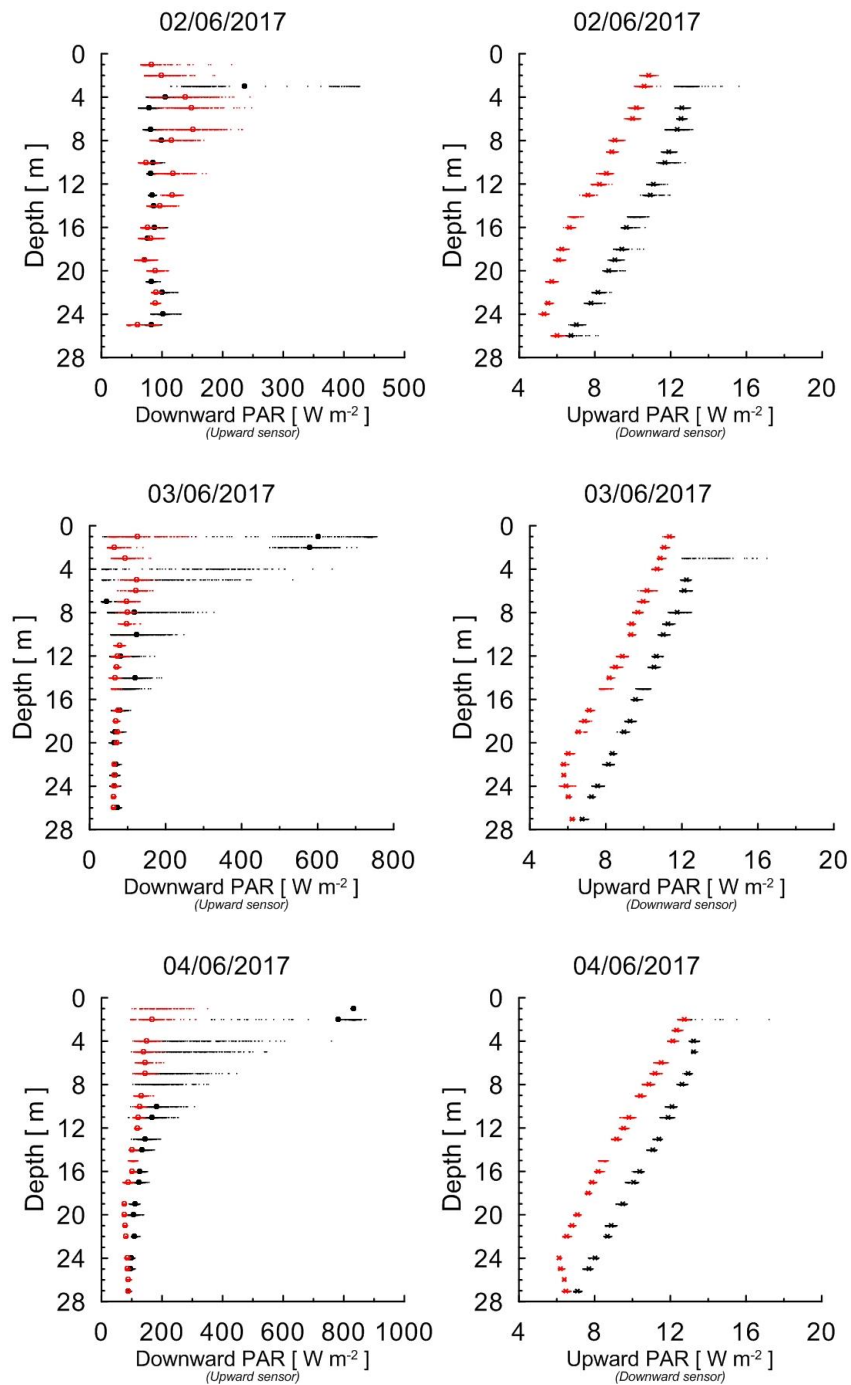


Figura 22 – Profili flusso attinico PAR subacqueo. In nero le misure effettuate durante la discesa del sensore, in rosso durante la risalita. I punti più grandi rappresentano i valori medi ad ogni profondità.

Come si evince anche dalle misure PAR del paragrafo precedente, i giorni in cui la nuvolosità è totale o parzialmente assente, i profili di irradianza scalare PAR misurata in acqua con il sensore rivolto verso l'alto, mostrano un decremento di tipo esponenziale con la profondità (26 e 29 maggio, 1, 3 e 4 giugno). Le misure del 26 maggio sono state acquisite con una frequenza minore rispetto ai 10 Hz utilizzati nella restante parte della campagna. Le differenze dei profili acquisiti con il sensore rivolto verso il basso nei giorni 2, 3 e 4 potrebbe essere dovuto all'effetto combinato di nubi, ombre proiettate dalla vicina boa oppure orientazione del sensore in acqua.

Il 31/05/2017, la presenza di *scattered clouds*, anziché produrre un'attenuazione della radiazione solare che raggiunge la superficie, ne provoca un aumento a causa di una pronunciata diffusione della luce che va a sommarsi alla radiazione diretta. Nel campo marino subacqueo, questa maggiore quantità di luce è visibile soprattutto misurando il flusso attinico diretto verso l'alto, mentre quando il sensore è rivolto verso l'alto a misurare il flusso attinico discendente, il profilo è più complesso (Figura 22).

La somma delle misure acquisite con il sensore rivolto verso il basso e verso l'alto, ci fornisce una misura più accurata del flusso di fotoni provenienti da ogni direzione e che sono effettivamente disponibili per le cellule fitoplanctoniche che li utilizzano.

Utilizzando una funzione di fit esponenziale, in accordo con l'equazione 3, è possibile determinare il coefficiente di attenuazione dell'irradianza scalare nella colonna d'acqua. Il coefficiente di attenuazione dell'irradianza scalare così determinato, può essere ragionevolmente utilizzato per determinare la profondità della zona eufotica, utile per la successiva stima della produzione primaria. A tale scopo sono stati selezionati soltanto i profili ottenuti in condizioni di cielo sereno. I risultati preliminari sono riportati nella Tabella 4.

data	profilo	K_0	E_0	r^2	RMSD	z_{eu}
26/05/17	discesa	0.0575	294.2246	0.9884	0.0007	-79.93
26/05/17	salita	0.0615	306.8549	0.9778	0.0020	-74.80
01/06/17	discesa	0.0474	270.7267	0.9224	0.0105	-96.98
01/06/17	salita	0.0471	251.0088	0.9351	0.0069	-97.63
04/06/17	discesa	0.0379	260.6982	0.9592	0.0023	-121.28

Tabella 4 – Coefficiente di attenuazione, k [m^{-1}], irradianza scalare in superficie, E_0 [$W m^{-2}$], coefficiente di correlazione della funzione di fit esponenziale, r^2 , RMSD [m^{-1}] e profondità della zona eufotica, z_{eu} [m] dei profili di irradianza scalare PAR subacquea selezionati durante la discesa o la risalita dello strumento.

Si può osservare che c'è una tendenza alla progressiva riduzione dei valori dei coefficienti di attenuazione ed un conseguente maggiore approfondimento della zona eufotica. Per tale motivo, applicando una funzione di fit lineare di k rispetto al tempo, sono stati ricavati i coefficienti di attenuazione anche per i giorni in cui non sono direttamente disponibili con la relativa profondità della zona eufotica (Tabella 5)

Considerando la differenza contenuta fra k_0 e k_d , i valori ottenuti sono in linea con i risultati dello studio di Mignot et al. (2014) nel Mediterraneo Nord Occidentale, con una tendenza alla diminuzione tra la fine di maggio e l'inizio di giugno.

Una prima indicazione sulla profondità dello strato rimescolato proveniente dalle misure effettuate dalla nave Minerva del CNR durante la campagna oceanografica di validazione di Sentinel 2. Figura 23 mostra i profili di temperatura, salinità, densità ed ossigeno disciolto misurati vicino Lampedusa nei giorni 3 e 4 Giugno.

Le misure effettuate all'interfaccia acqua-aria risentono degli effetti meteo-marini sopra descritti. A titolo di esempio, si riportano in figura 24 alcuni dati della boa: la differenza tra la temperatura del mare misurata ad

1 e 2 metri di profondità, e l'intensità del vento tra Aprile e Agosto 2017. Appare evidente l'effetto del vento sulla stratificazione delle acque superficiali.

data	k_0 [m^{-1}]	z_{eu} [m]
24/05/17	0.064	-71.5
25/05/17	0.062	-74.3
26/05/17	0.060	-77.3
27/05/17	0.057	-80.5
28/05/17	0.055	-84.1
29/05/17	0.052	-87.9
30/05/17	0.050	-92.1
31/05/17	0.048	-96.8
01/06/17	0.045	-101.9
02/06/17	0.043	-107.7
03/06/17	0.040	-114.1
04/06/17	0.038	-121.3

Tabella 5- tabella con i coefficienti di attenuazione e la profondità della zona eufotica ricostruita.

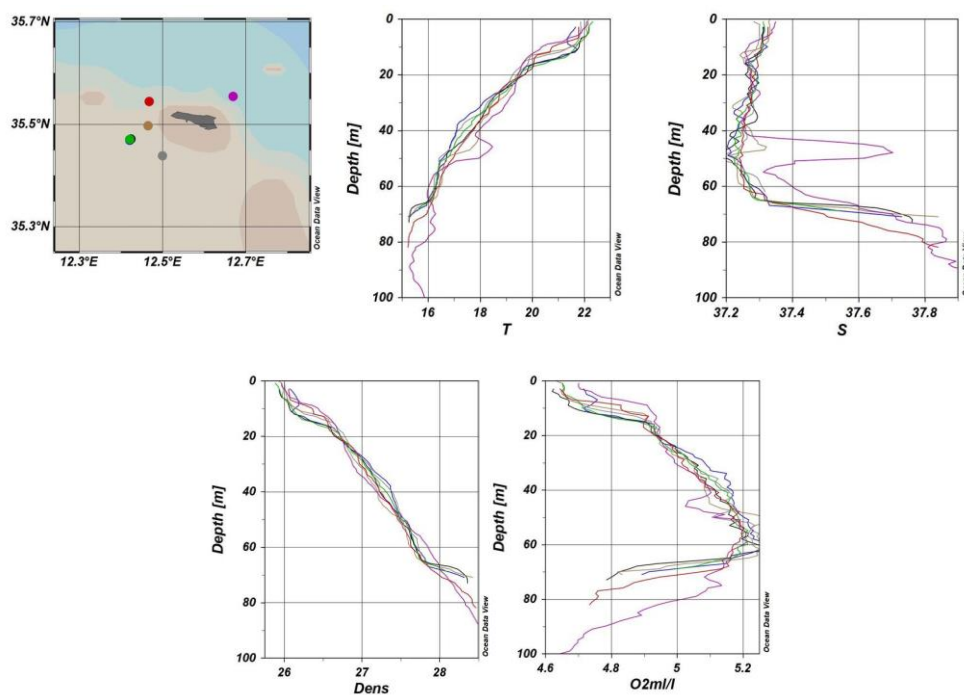


Figura 23 – Profili di temperatura (T), salinità (S), densità (Dens) e ossigeno disciolto (O_2) derivati da misure in situ effettuate dalla nave Minerva del CNR durante la campagna di validazione di Sentinel 2 in alcuni punti intorno all'isola di Lampedusa il 3 e 4 Giugno 2017. I punti di campionamento sono indicati sulla cartina in alto a sinistra. Il colore del punto di misura corrisponde al colore del profilo nei diversi grafici. La posizione della boa è identificata dal punto arancione.

Quanto finora descritto in questo paragrafo è il risultato di un'analisi preliminare delle misure acquisite durante la campagna PAMELA 2017. Ulteriori sviluppi riguarderanno un miglioramento dei profili di flusso attinico PAR nella colonna d'acqua e l'individuazione di un modello in grado di fornirci una stima più accurata del flusso attinico PAR all'interfaccia acqua-aria, considerando anche tutte le informazioni provenienti dalle altre misure in atmosfera e dalla caratterizzazione delle proprietà ottiche dell'acqua che deriveranno dall'analisi dei campioni prelevati e filtrati.

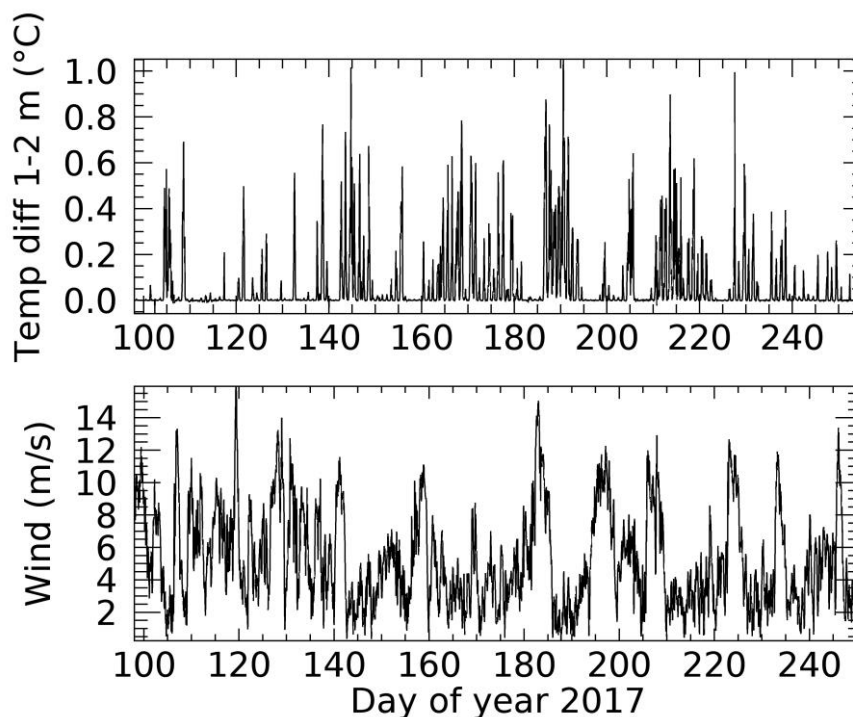


Figura 24 - Grafico in alto: differenza tra la temperatura del mare misurata ad 1 e 2 metri di profondità alla boa oceanografica di Lampedusa. Grafico in basso: l'intensità del vento misurata dalla stazione meteorologica della boa. Il periodo di misura è compreso tra Aprile e Agosto 2017

4.3. Analisi dei campioni chimici

I risultati delle analisi giornaliere del PM10 e delle PTS campionati durante la campagna sono disponibili e sono riportati in Figura 25.

Tra le misure di interesse biologico, c'è la concentrazione dell'acido metansolfonico (MSA), derivante dal DMS emesso dalle cellule fitoplanctoniche sottoposte a condizioni di stress. In particolare elevati valori di irradianza e di UV stimolano il meccanismo di fotoprotezione nelle cellule e l'emissione di DMS (Archer et al., 2010) prima in mare e successivamente, in forma gassosa, in atmosfera, dove in seguito a reazioni foto-ossidative è convertito in DMSO e MSA. In particolare l'acido metansolfonico si forma principalmente per reazione con il gruppo ossidrilico (Mihalopoulos et al., 2007) la cui presenza in atmosfera è favorita dai valori elevati di irradianza UV caratteristici dell'area Mediterranea nel periodo estivo (Casasanta et al., 2011).

Gli aerosol atmosferici contenenti zolfo, possono svolgere inoltre la funzione di nuclei condensazione per la formazione delle nubi.

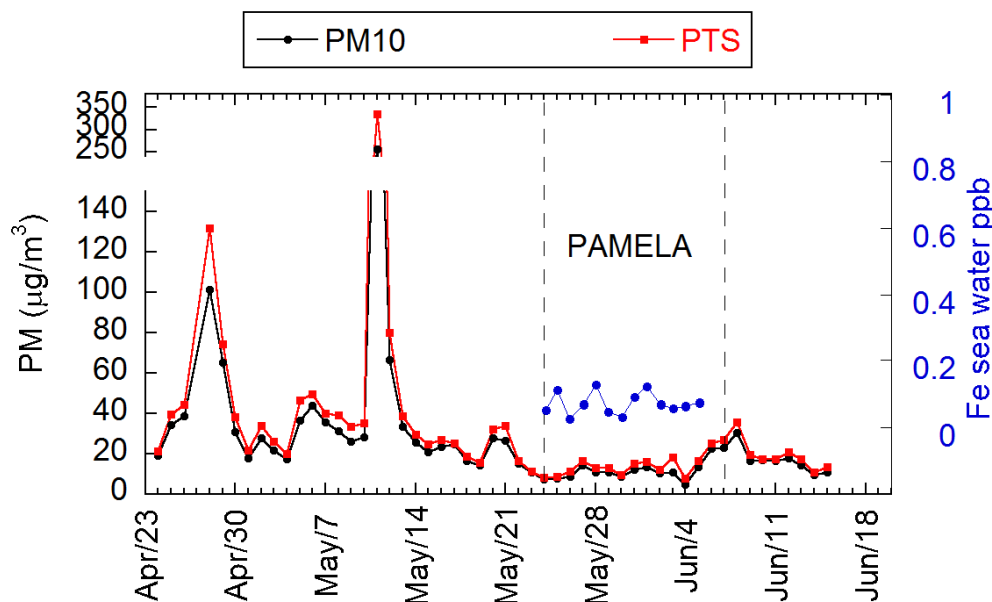


Figura 25 – Concentrazioni del PM10 (in nero) e del PTS (in rosso) a Lampedusa, sovrapposte alle concentrazioni del Fe campionato presso la boa oceanografica (in blu).

L'andamento della concentrazione di MSA a Lampedusa per il periodo compreso tra il 24 aprile e il 15 giugno 2017, insieme a quella del PM10, è riportata in Figura 24.

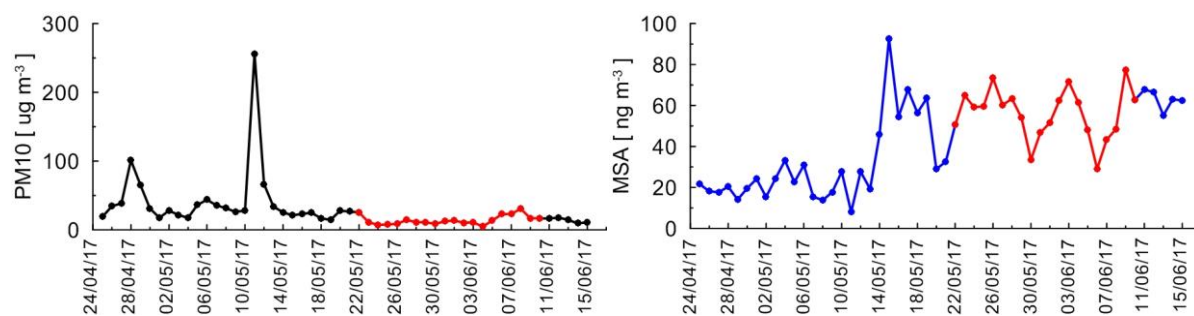


Figura 24 – Serie temporale della concentrazione di PM10 e di MSA. In rosso sono evidenziati i campioni relativi al periodo della campagna di misure PAMELA 2017.

L'andamento della concentrazione dello ione ammonio, del fosforo, del silicio e del ferro sono invece in Figura 25.

Quello che emerge da questi grafici è che nel periodo precedente la campagna di misure, si è verificato probabilmente un evento intenso di deposizione desertica, intorno al 10 maggio, con un picco di elementi

crostali quali Si e Fe. Un maggiore dettaglio sui giorni della campagna PAMELA 2017, è riportato in Figura 26 per il PM10 e l'acido metansolfonico e in Figura 27 per gli altri elementi.

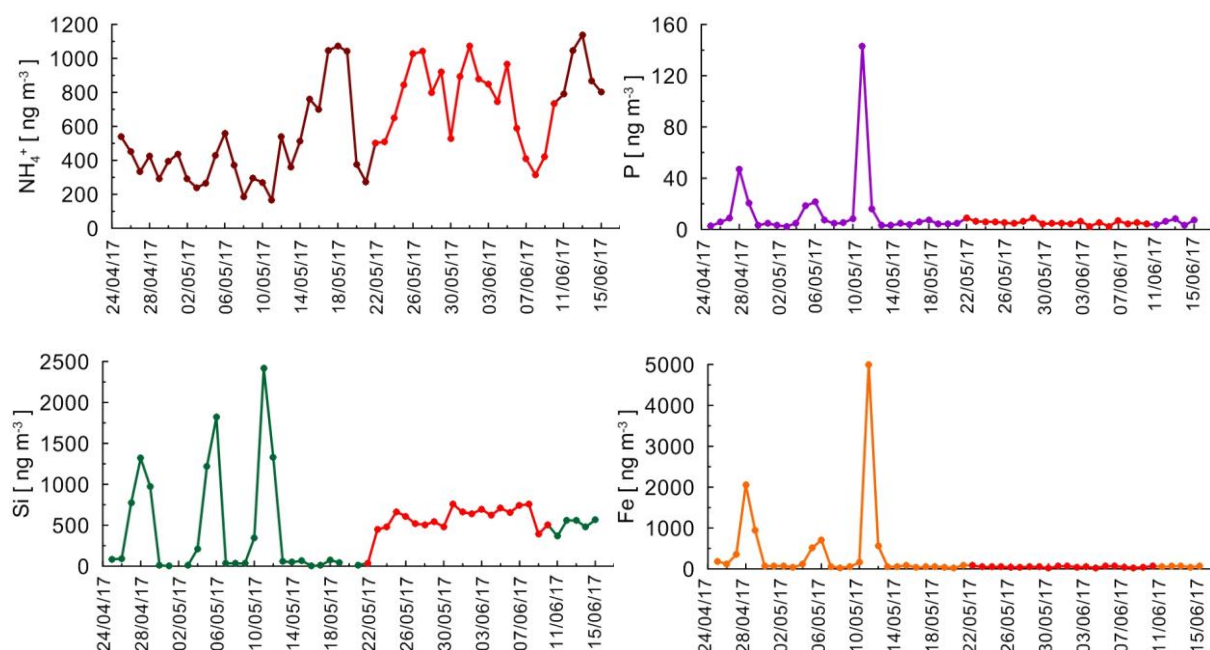


Figura 25 - Serie temporale della concentrazione di NH_4^+ , P, Si e Fe. In rosso sono evidenziati i campioni relativi al periodo della campagna di misure.

Durante gli ultimi giorni della campagna di misure, vi è un aumento del PM10 dovuto, come si evince dai dati meteorologici, ad un mutamento delle condizioni atmosferiche (in particolare un incremento dell'intensità del vento che presumibilmente ha portato ad una maggiore produzione di aerosol marini).

Le analisi sui campioni prelevati in mare hanno riguardato essenzialmente i metalli. I risultati delle analisi, confrontate con le quantità rilevate in atmosfera, sono riportate in Figura 28.

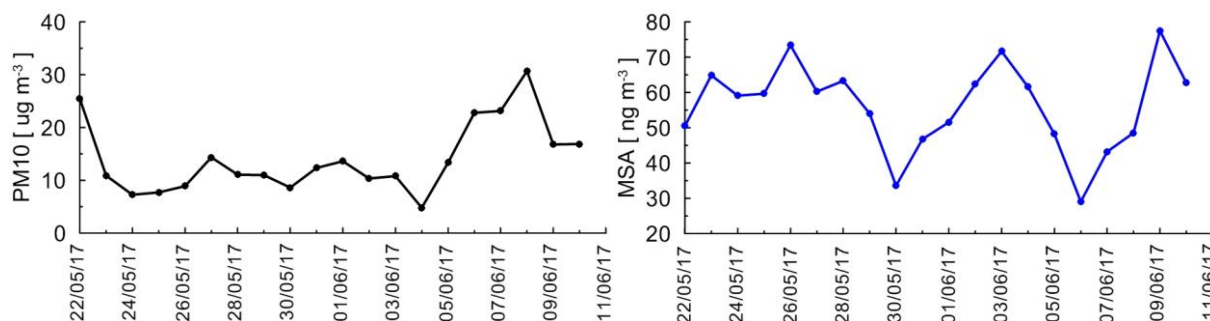


Figura 26 - Serie temporale della concentrazione di PM10 e di MSA durante la campagna di misure.

Alcuni elementi presenti in mare, tra cui il Fe, il Mo, il Pb, lo Sr e lo Zn hanno andamenti coerenti con quelli presenti in atmosfera e campionati nel PM10. Tuttavia, i dati di PM non sono necessariamente rappresentativi di quelli relativi al particolato che si depone alla superficie. Un contributo per una migliore

comprensione di questi dati ed una maggiore integrazione e confronto le variabili biologiche, potrebbe venire dalle analisi ancora in corso delle deposizioni, ovvero di quelle particelle campionate per gravità, aventi una risoluzione temporale di 2 giorni.

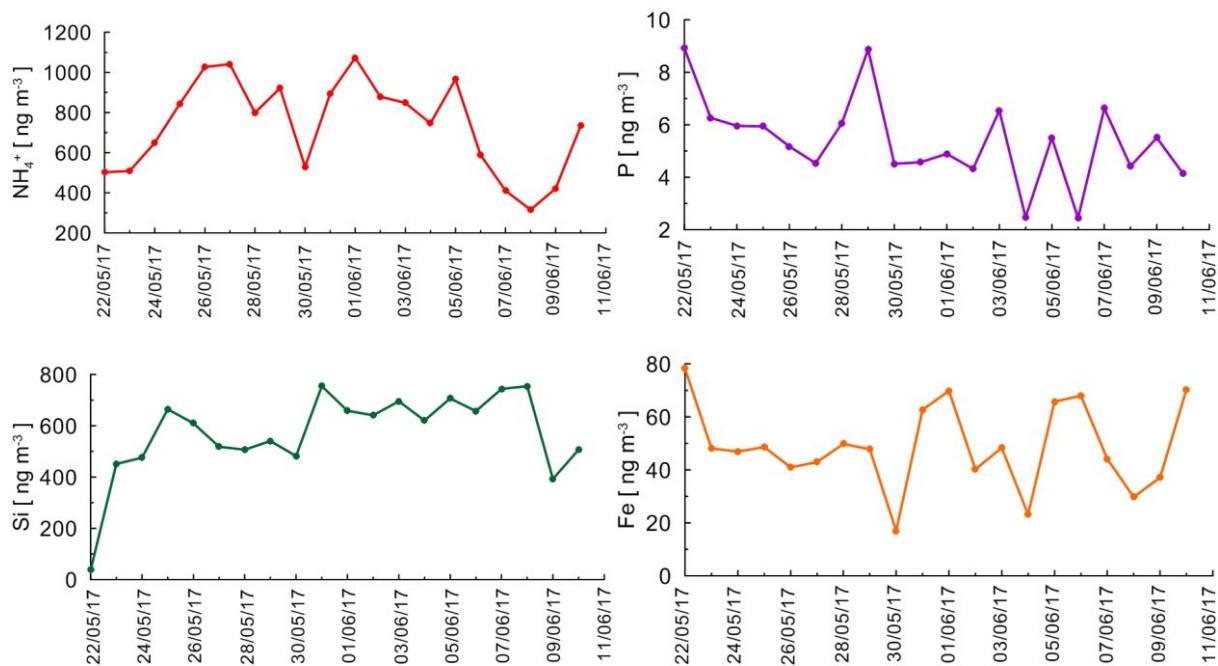
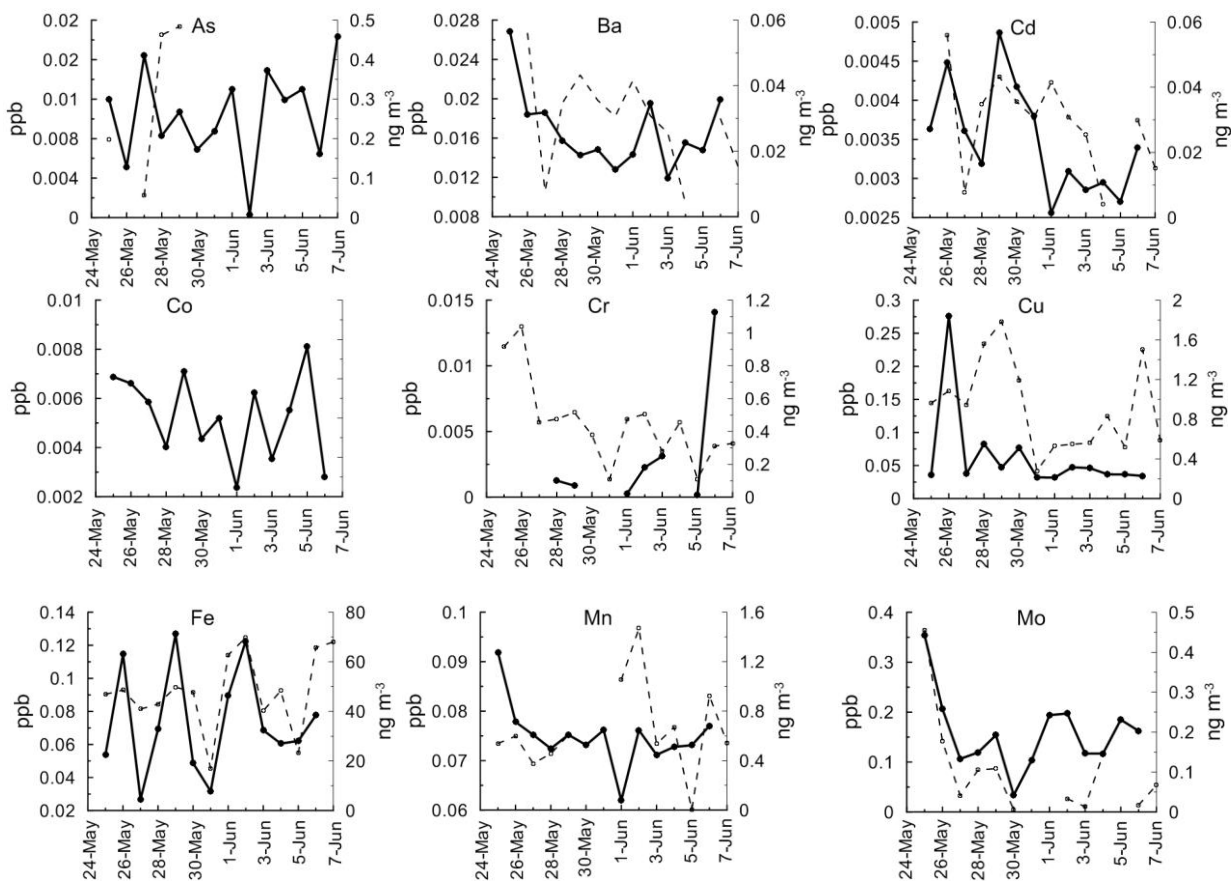


Figura 27 - Serie temporale della concentrazione di NH_4^+ , P, Si e Fe in atmosfera durante la campagna di misure.



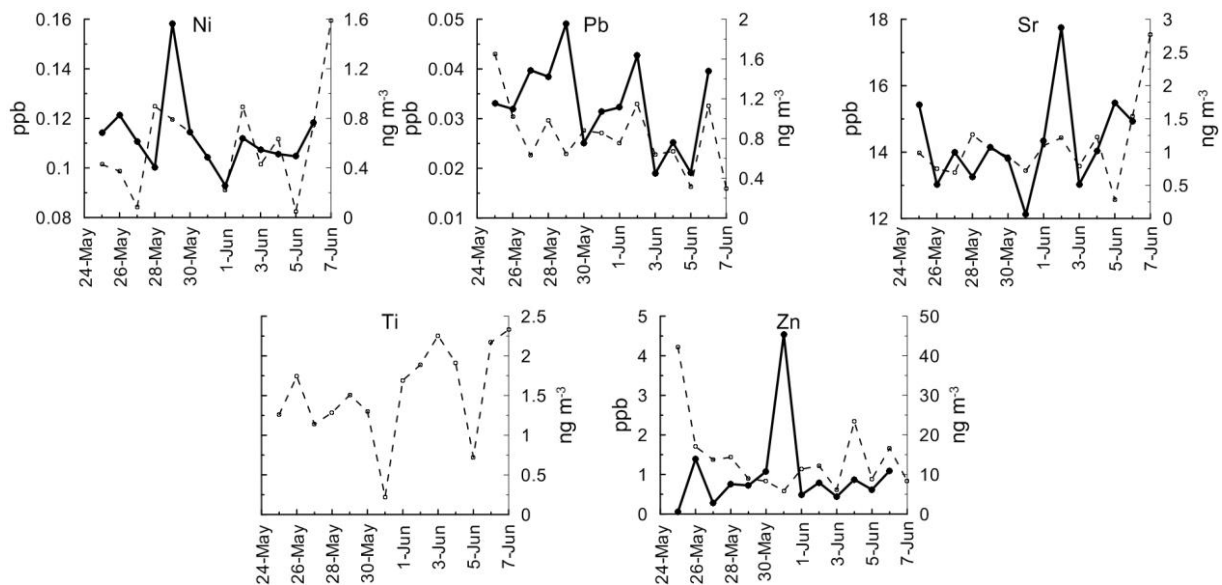


Figura 28 – Confronto delle concentrazioni dei diversi metalli in atmosfera (linea tratteggiata) espresse in ng m^{-3} e nei campioni di acqua di mare prelevati presso la boa (linea continua) espresse in ppb.

4.4. Analisi dei campioni biologici

Dalle diverse analisi realizzate dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze, un parametro importante per la caratterizzazione delle proprietà del fitoplancton è, come spiegato in precedenza, il coefficiente di assorbimento del fitoplancton alle diverse lunghezze d'onda, con cui è possibile calcolare il coefficiente di assorbimento specifico a^* . I risultati dell'analisi sono riportati in Figura 29, dove è evidente il picco massimo di assorbimento intorno a 435 nm ed un secondo picco minore intorno a 670 nm.

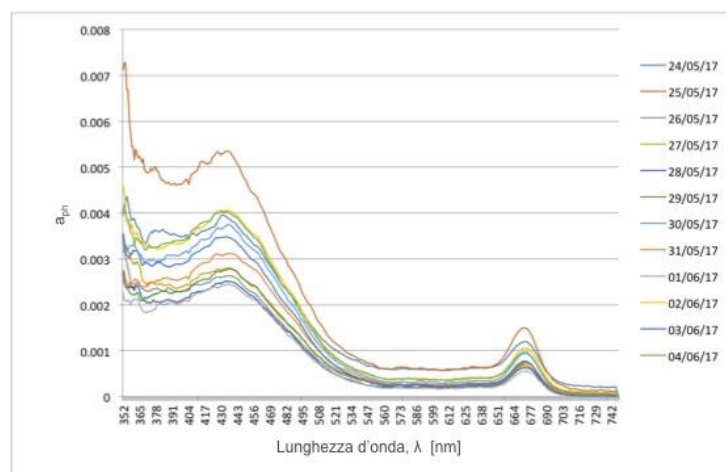


Figura 29 – Spettro di assorbimento dei pigmenti fitoplanctonici presso la boa.

Utilizzando il valore mediato su tutte le lunghezze d'onda e rapportato ai valori di concentrazione di clorofilla a , otteniamo il coefficiente di assorbimento specifico a^* (Figura 30)

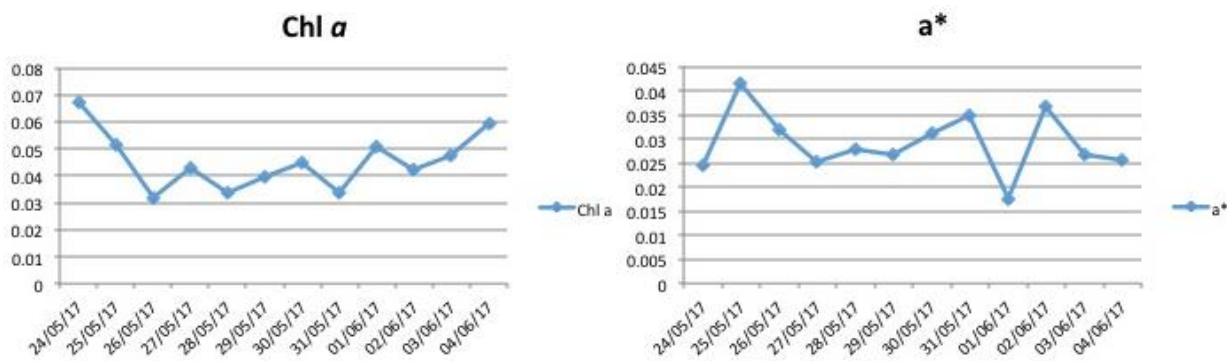


Figura 30 – A sinistra concentrazione della clorofilla a [mg m^{-3}] in superficie, a destra i valori del coefficiente specifico di assorbimento, a^* [$\text{m}^2 \text{g chl a}^{-1}$] presso la boa.

L'analisi dei pigmenti fotosintetici ci consente di avere un quadro più chiaro sul tipo di popolamento fitoplanctonico presente. La distribuzione pigmentaria è riportata nella Figura 31. I pigmenti maggiormente presenti sono: la clorofilla b (Chl b; 24,6 %), la zeaxantina (Zeax; 25,5%), la 19'Hexanoiloxifucoxantina (Hex; 15,1%), la Peridinina (Perid; 11,5%) e la Divinil-clorofilla a (Div-Chl a; 10,3%). Gli altri pigmenti sono presenti in quantità inferiori al 10%. Secondo la chemotassonomia proposta da Wright e Jeffrey (2006), questi pigmenti sono rispettivamente indici della biomassa di Chlorophyceae, Prasinophyceae ed Euglenophyta (Chl b), Cyanophyta ed in basse concentrazioni anche di altri gruppi (Zeax), Haptophyta e Dinophyta (Hex), Dinophyta (Perid), Prochlorophyta (Div-Chl a).

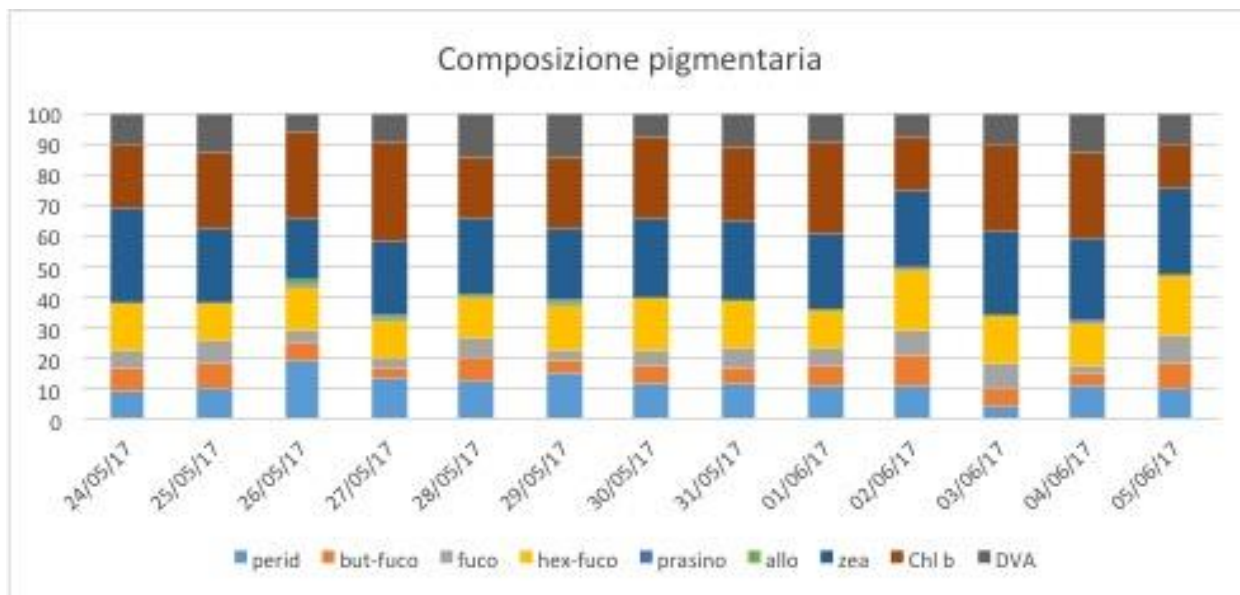


Figura 31 – Composizione pigmentaria nei campioni di acqua superficiali presso la boa.

Il popolamento è rappresentato da organismi appartenenti al pico- (0.2-2.0 μm) e nanoplankton (2.0-20 μm). Di particolare interesse è la presenza di gruppi algali appartenenti alle Dinophyta (dinoflagellati) e alle Haptophyta (coccolitofori), entrambi produttori significativi di DMS (Keller et al., 1989).

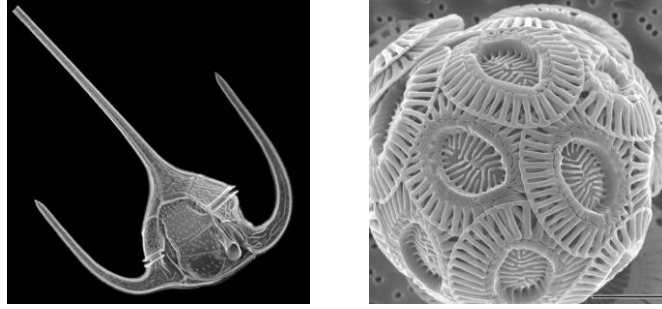


Figura 32 – A sinistra un esempio di dinoflagellato, a destra un coccolitoforide.

Infine l'analisi dei nutrienti principali, nitriti e nitrati, silicati e fosfati, sono riassunte in Figura 33. Il rapporto N:P, considerando la somma di nitriti e nitrati, durante la campagna di misure è mediamente pari a 14, non molto distante dal rapporto ottimale, con oscillazioni giornaliere anche molto marcate.

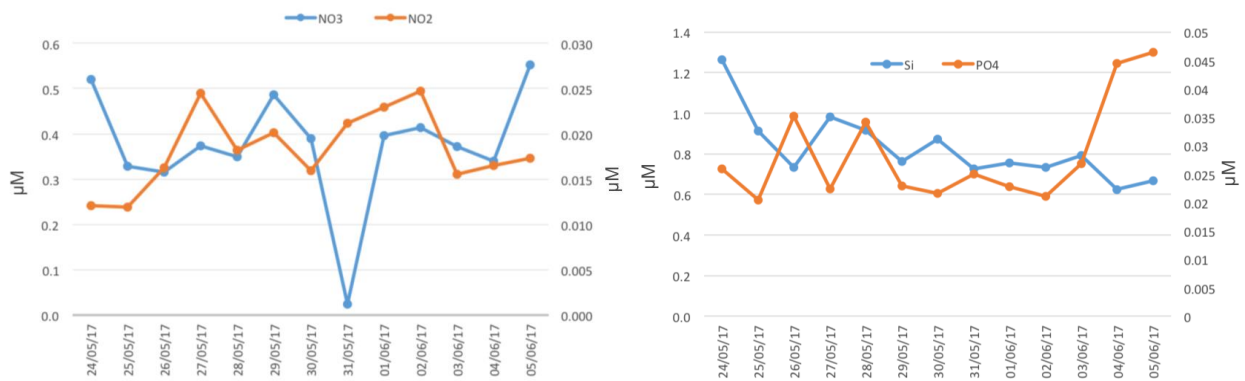


Figura 33 – A sinistra, nitriti e nitrati durante la campagna di misure, a destra, silicati e fosfati.

I risultati ottenuti mostrano una quantità di nutrienti molto bassa, ma in generale in linea con quanto riportato nello studio ad ampia scala da D'Alcalà et al. (2003; Figura 34).

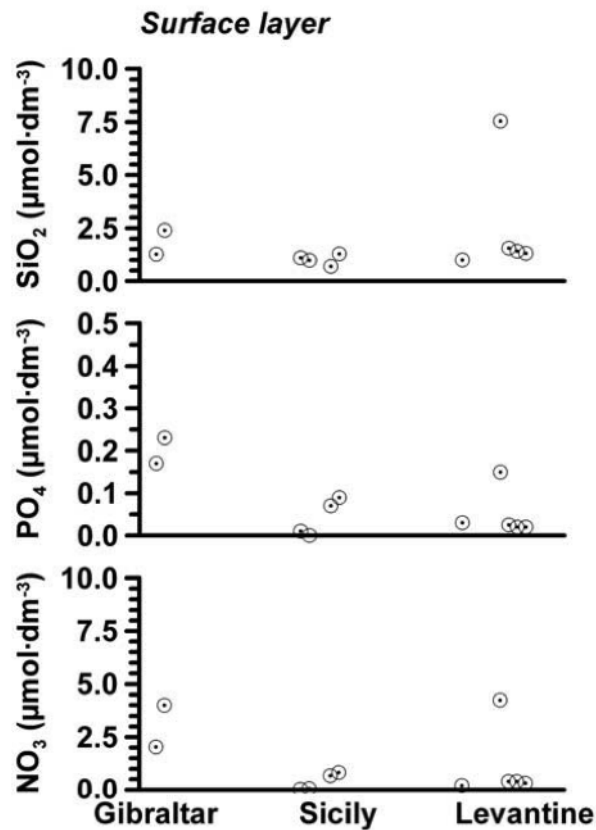


Figura 34 – Quantità di nutrienti in diverse zone del bacino del Mediterraneo (D’Alcalá et. Al, 2003)

Nella Figura 35 il rapporto N:P è riportato insieme ai silicati e al ferro in acqua di mare.

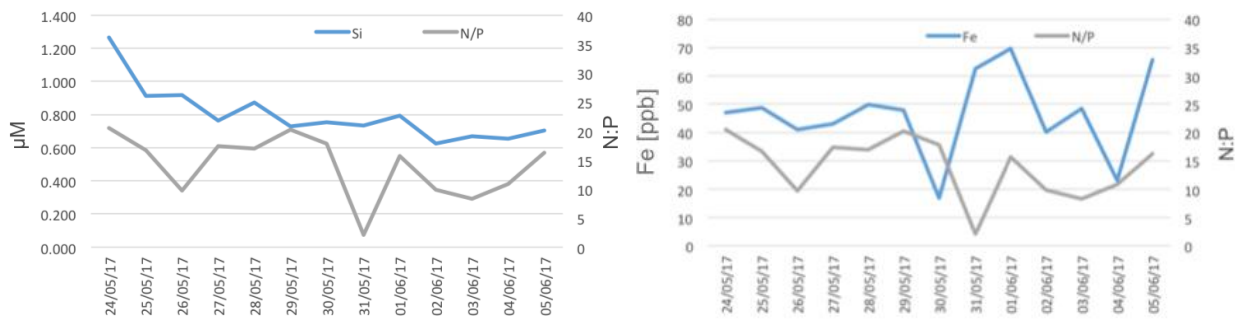


Figura 35 – A sinistra, andamento dei silicati [µM] e del rapporto N:P; a destra andamento del Fe [ppb] e del rapporto N:P.

Mentre la quantità di azoto rimane pressoché costante, i silicati, durante la campagna tendono a diminuire, mentre il Fe ha un picco nell’ultima parte della campagna di misure. La concentrazione di clorofilla a, dopo una riduzione nella primissima parte della campagna, riprende ad avere un andamento di crescita (Figura 36).

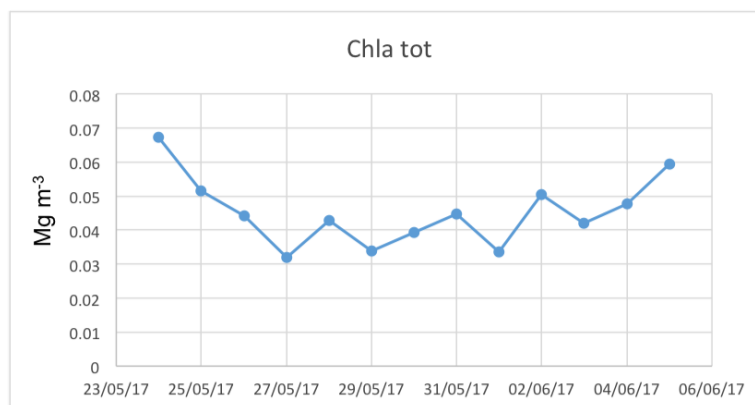


Figura 36 – Concentrazione totale della clorofilla a presso la boa.

Dal momento che il campionamento superficiale è stato effettuato di mattina ma in orari e con condizioni atmosferiche diverse, la concentrazione della clorofilla a in superficie è stata confrontata con le condizioni di irradianza PAR presenti fino al momento del campionamento e non sembrerebbe esserci alcuna correlazione.

Per quanto riguarda l'unico profilo verticale disponibile durante la campagna (26/05/2017) emerge che: la concentrazione di clorofilla tende ad aumentare lievemente in profondità, intorno ai 30 m, mentre la concentrazione del Fe è di quasi 6 volte maggiore a 30 m rispetto al valore superficiale; i nitriti non mostrano variazioni apprezzabili con la profondità, così come i silicati e i fosfati, mentre i nitrati aumentano soprattutto a 15 m (Figura 37). Il rapporto N:P integrato nei 30 m di colonna d'acqua è lievemente maggiore rispetto al solo valore superficiale ed è pari a 16.5. Il rapporto Si:N, integrato nella colonna d'acqua è di 1.2, valore confrontabile con lo studio condotto da D'Alcalà et al. (2003).

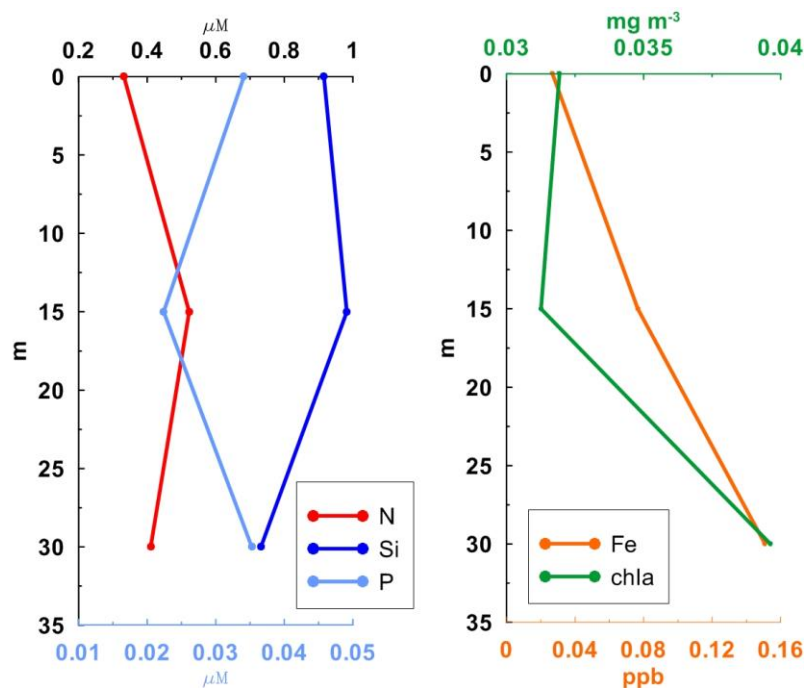


Figura 37 – A sinistra, profili verticali di nitriti e nitrati (N), silicati (Si) e fosfati (P); a destra profili verticali di Fe e clorofilla a (chla) presso la boa in data 26/05/2017.

4.5. Analisi delle misure di fluorescenza.

Tutte le analisi finora descritte hanno fornito gli elementi utili per poter avere una prima stima della produttività primaria nell'area oggetto di studio.

L'efficienza fotosintetica e il flusso elettroni relativo che, come abbiamo visto in precedenza, deriva dal primo, ci forniscono informazioni utili per comprendere le condizioni ambientali e fisiologiche in cui si trova il fitoplancton.

In Figura 38 è riportato il grafico con l'andamento di questi due valori durante i giorni della campagna in cui è stato possibile effettuare il campionamento.

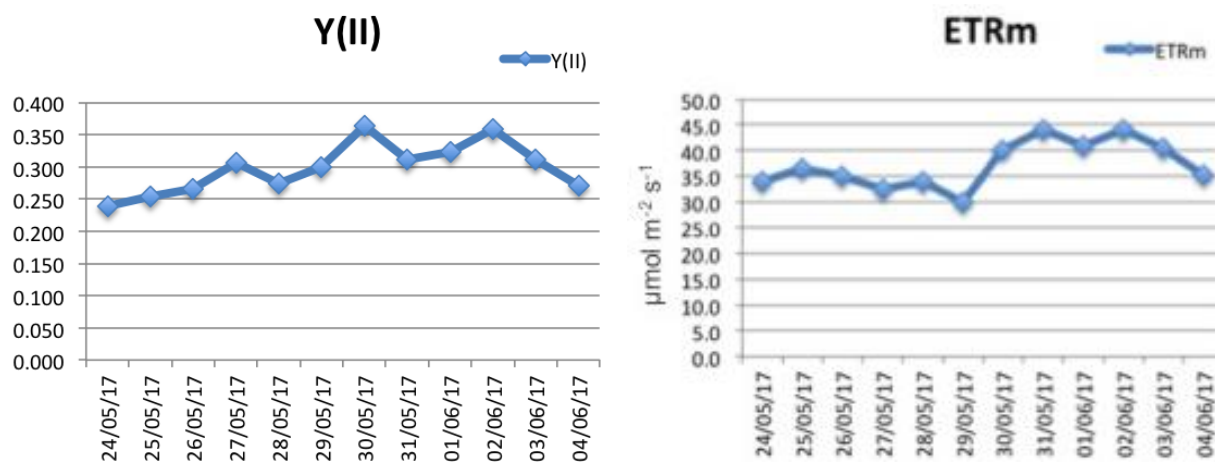


Figura 38 - Andamenti superficiali dell'efficienza fotosintetica, a sinistra, e del tasso di trasporto relativo di elettroni (ETR), a destra, presso la boa.

L'efficienza fotosintetica mostra un valore medio intorno a 0.3, al di sotto della condizione normale (0.7-0.8). Come anticipato questo potrebbe essere dovuto all'elevata irradianza superficiale che diventa un'elevata fonte di stress, attivando nelle cellule tutti i meccanismi di fotoprotezione e fotoinibizione. In generale, entrambi i valori mostrano un andamento crescente nel tempo, mentre la concentrazione di clorofilla a, come visto nel paragrafo precedente, inizia a mostrare lo stesso andamento a partire dal 27/05/17.

Tra gli altri parametri ottenuti dalle misure di fluorescenza, abbiamo la pendenza α^B della curva fotosintesi irradianza e il valore di irradianza, I_k , in cui si ha il massimo tasso di fotosintesi (Figura 39).

La pendenza α^B è piuttosto costante nella prima parte della campagna e, in generale, dipende dalle proprietà cellulari: il fitoplancton di minori dimensioni (picoplancton) ha valori della pendenza più elevati, con la conseguente capacità di crescere anche a maggiori profondità, dove la luce è minore. Il valore di irradianza I_k è piuttosto costante ed è mediamente pari a circa $172 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, mentre il limite oltre il quale si passa ad un regime di fotoinibizione è mediamente pari a $1044 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Figura 40).

Utilizzando l'equazione 11 è possibile determinare, almeno in superficie, una stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla concentrazione di clorofilla *a*. Solo per il 26/05/2017, al momento è possibile effettuare una stima fino a circa 30 m di profondità.

I valori utilizzati per la stima sono riassunti nella Tabella 6 ed il risultato è riportato in Figura 41

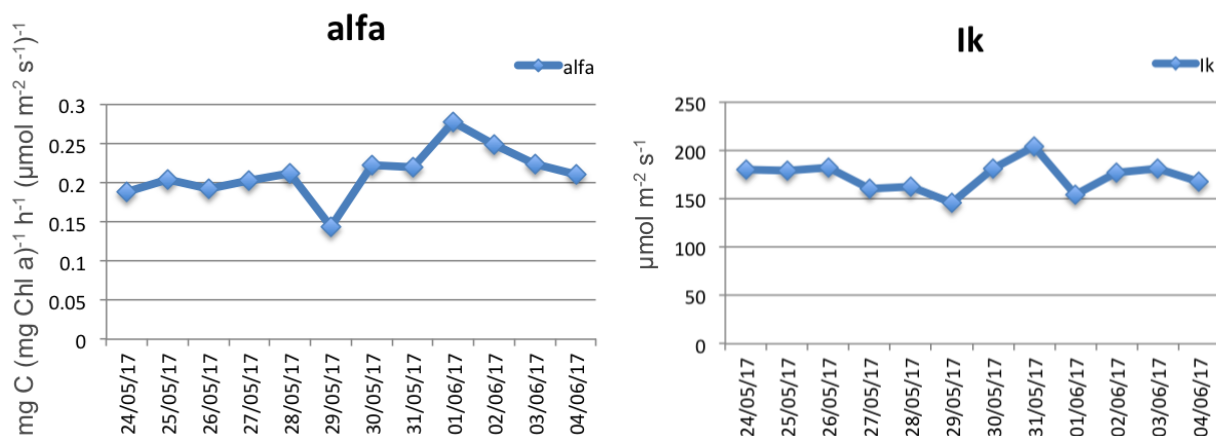


Figura 39 – Andamenti superficiali del coefficiente angolare della curva fotosintesi-irradianza (α^B), a sinistra, e dei valori limite di irradianza nel punto di saturazione, I_k , a destra.

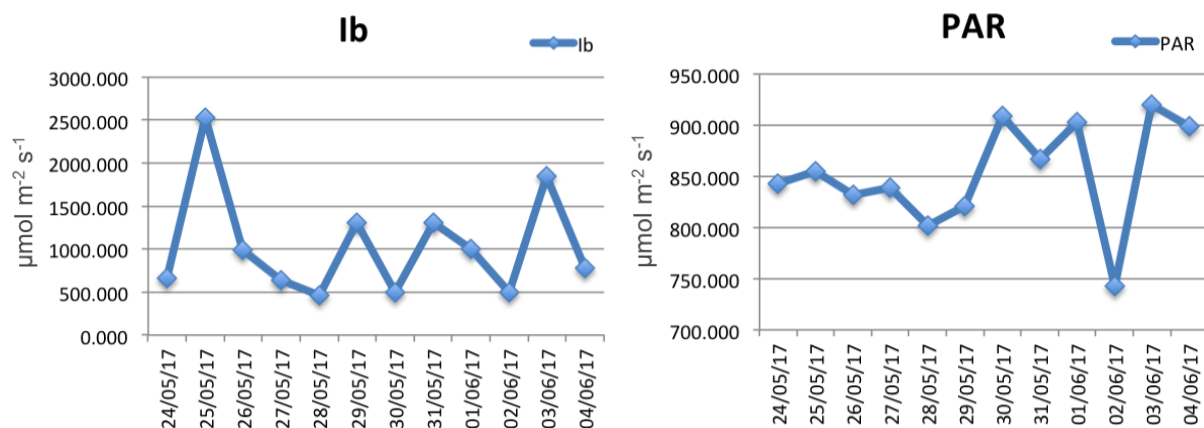


Figura 40 – Andamenti dei valori limite dell'irradianza di fotoinibizione, a sinistra, dell'irradianza PAR media giornaliera a destra.

La produttività non è particolarmente elevata in superficie, ma è comunque in linea con la stagione e secondo quanto riportato anche nello studio di Gasol et al. (2016) effettuato nel Mediterraneo NW. Gasol et al. (2016) hanno trovato un tasso di produzione specifica (P^B) mediamente pari a 2.49 ± 0.19 mg C (mg Chl a)⁻¹ h⁻¹, con un minimo di 0.05 ed un massimo estivo in agosto di 12.6 mg C (mg Chl a)⁻¹ h⁻¹ ed una quantità di clorofilla *a* mediamente pari a 0.64 ± 0.04 mg m⁻³, con un minimo nei mesi estivi pari a 0.02 ed un massimo nel periodo invernale pari a 3.45 mg m⁻³. La produttività primaria stimata in questo lavoro è mediamente pari a 1.18 ± 0.28 mg C (mg Chl a)⁻¹ h⁻¹ per una concentrazione di clorofilla *a* in superficie mediamente pari a 0.04 ± 0.01 mg m⁻³.

Data	PAR _(0.5m)	Y(II)	a*	P ^B
24/05/17	816.553	0.239	0.025	0.787
25/05/17	854.48	0.254	0.042	0.398
26/05/17	831.80	0.267	0.032	0.312
27/05/17	828.426	0.307	0.025	1.431
28/05/17	801.41	0.274	0.028	0.269
29/05/17	820.97	0.300	0.027	0.290
30/05/17	807.413	0.363	0.031	1.124
31/05/17	815.163	0.312	0.035	1.036
01/06/17	902.56	0.323	0.018	0.229
02/06/17	742.29	0.358	0.037	0.436
03/06/17	779.775	0.312	0.027	0.970
04/06/17	899.15	0.272	0.026	0.280

Tabella 6 – Valori utilizzati per la stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla biomassa (clorofilla a), P^B [mg C (mg Chl a)⁻¹ h⁻¹]; irradianza giornaliera PAR calcolata a circa 0.5 m di profondità dove è stato effettuato il campionamento [μmol m⁻² s⁻¹], efficienza fotosintetica, Y(II), coefficiente di assorbimento specifico della clorofilla a [m² g Chl a⁻¹].

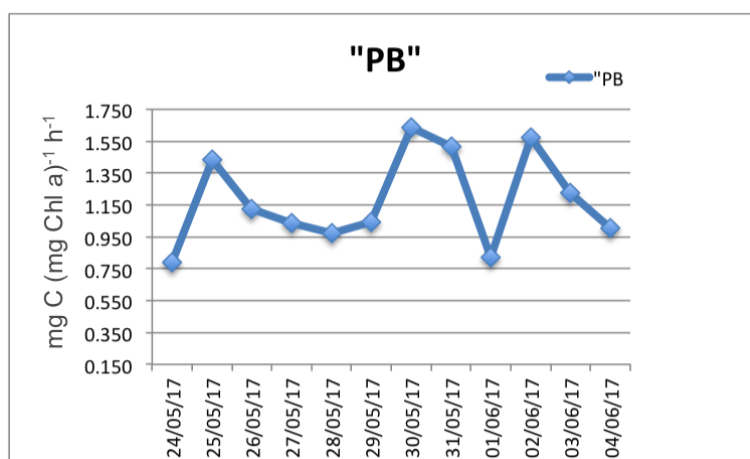


Figura 41 – Stima superficiale del tasso di produzione specifica (P^B) normalizzata rispetto alla clorofilla a.

Lo stesso calcolo è stato effettuato anche con le misure acquisite in maniera discreta fino a 30 m, il 26/05/2017. I valori di irradianza PAR in profondità sono stati ricavati utilizzando il coefficiente di attenuazione, k_0 , disponibile dal presente studio al posto di k_d , vista la differenza minima tra i due coefficienti. Le misure del coefficiente di assorbimento specifico a^* e dell'efficienza fotosintetica sono anch'esse disponibili e sintetizzate nella Tabella 7.

Ulteriori approfondimenti e confronti riguardo a questi dati acquisiti in profondità, sebbene siano un unicum di questa campagna di misure, saranno effettuati rispetto alle misure ottenute durante la campagna oceanografica della nave del CNR Minerva Uno durante la sosta nei pressi della boa ed alle informazioni satellitari, non appena saranno disponibili.

Profondità	PAR	Y(II)	a*	P ^B
0.5 m	807.413	0.267	0.032	1.124
15 m	340.610	0.338	0.040	0.746
30 m	139.474	0.316	0.031	0.226

Tabella 7 – Valori del 26/05/2017, utilizzati per la stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla clorofilla *a* a diverse profondità, P^B [mg C (mg Chl a)⁻¹ h⁻¹]: irradianza giornaliera PAR calcolata alle profondità di 0.5, 15 e 30 m [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], efficienza fotosintetica, Y(II), coefficiente di assorbimento specifico della clorofilla *a* [$\text{m}^2 \text{g Chl a}^{-1}$].

5. Conclusioni

Tra gli obiettivi principali di questa campagna di misure vi erano l'acquisizione e lo studio di misure di flusso attinico PAR all'interfaccia aria-mare e in profondità e l'effetto degli input di origine atmosferica sulla produzione primaria marina.

Tra i primi risultati ottenuti, vi è la determinazione dei profili di flusso attinico presso la boa a Lampedusa e la possibilità di ricavare il coefficiente di attenuazione, k_0 parametro importante per comprendere il campo di luce subacqueo a cui sono adattati gli organismi fotosintetici e individuare la profondità della zona eufotica. Inoltre questo parametro può essere ragionevolmente utilizzato come stima del coefficiente k_d . Questo tipo di misure, presso la Stazione di Osservazioni Climatiche, sono state realizzate per la prima volta durante PAMELA 2017.

Le analisi chimiche del particolato atmosferico sono disponibili per un intervallo temporale maggiore e ciò ha consentito di individuare almeno due eventi Sahariani importanti verificatisi prima della campagna di misure.

Tra le novità introdotte durante questa campagna, vi è la determinazione dei metalli in acqua di mare, con la metodologia di analisi messa a punto dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze.

Le analisi biologiche, effettuate dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze, hanno fornito invece importanti informazioni soprattutto riguardo al popolamento fitoplanctonico presente. Inoltre, le analisi hanno riguardato la quantificazione della clorofilla *a* e del coefficiente di assorbimento del fitoplancton a_{ph} , da cui è stato ricavato il coefficiente di assorbimento specifico a^* . Questi dati sono tra i principali input nei modelli di produzione primaria.

Infine, una primissima analisi delle misure realizzate con il PAM fluorimetro, ci ha fornito le informazioni sui principali parametri delle curve fotosintesi-irradianza e sul tasso di produzione specifico normalizzato rispetto alla clorofilla *a*.

In generale, in accordo a ciò che ci si aspettava da questo sito, lo stesso è risultato oligotrofico, con un popolamento fitoplanctonico comprendente pico- e nanoplancton e con gruppi algali ritenuti tra i principali produttori di DMS, la quantità di clorofilla presente in superficie è bassa e il fitoplancton risulta in una situazione di stress dovuta probabilmente all'elevato irraggiamento, tipico del periodo studiato.

L'analisi dei dati disponibili ottenuti durante la campagna di misure PAMELA è ancora in corso e, a conclusione, uno degli obiettivi è l'integrazione delle diverse misure ottenute da questa campagna in un modello per la determinazione della produzione primaria.

Quello che è emerso dai risultati analizzati finora, è la presenza di una stratificazione della colonna d'acqua in linea con la stagione, la presenza di una biomassa fitoplanctonica superficiale scarsa e un livello di oligotrofia senza un'apparente limitazione da parte di azoto e fosforo. Le condizioni atmosferiche sono state caratterizzate da una prevalenza di giorni con cielo sereno, con elevati valori di irradianza PAR e UV. In ambiente marino, durante la campagna di misure, si è osservata una maggiore penetrazione della luce con un progressivo approfondimento della zona eufotica. Dall'analisi della composizione pigmentaria è emersa la presenza all'interno del popolamento, di organismi appartenenti ai gruppi algali considerati tra i principali responsabili della produzione di DMS. Le condizioni durante la campagna PAMELA sono risultate piuttosto stabili senza eventi significativi di deposizione atmosferica, ponendo le basi per uno studio più approfondito sulle condizioni di fondo presenti nell'area di Lampedusa, situata nel Mediterraneo centrale.

Ringraziamenti

La campagna di misure PAMELA è stata svolta nell'ambito dell'attività di dottorato in Ecologia e gestione sostenibile delle risorse ambientali svolto da Pamela Trisolino presso il Dipartimento di Scienze Ecologiche e Biologiche dell'Università degli Studi della Tuscia di Viterbo. Le attività di ricerca sono state svolte presso il Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA, e la campagna di misure presso l'Osservatorio Climatico di Lampedusa. La campagna di misura ha contribuito alle attività svolte nell'ambito dei Progetti RITMARE e NextData, finanziati dal Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca tramite il CNR.

Il successo della campagna PAMELA è stato possibile grazie al supporto ed alla positiva collaborazione con l'Area Marina Protetta delle Isole Pelagie.

Si ringraziano Salvatore Marullo (ENEA, SSPT-MET-CLIM) per aver messo a disposizione i dati di temperatura a 1 e 2 m di profondità della boa (fig. 24) e Simone Colella (CNR-ISAC) per i dati sui profili di temperatura, salinità e densità della Campagna Sentinel (fig. 23) mostrati in questo rapporto tecnico. Si ringrazia Lorenzo De Silvestri (SSPT-PROTER-OAC) per la gestione della strumentazione meteorologica a Lampedusa.

Bibliografia

Anning T., Macintyre H. L., Pratt S. M., Sammes P. J., Gibb S., Geider R. J., 2000. Photoacclimation in the marine diatom *Skeletonema costatum*. *Limnol. Oceanogr.*, 45: 1807–1817.

Antoine, D. and Morel, A. (1996). Oceanic primary production 1. Adaptation of a spectral light-

photosynthesis model in view of application to satellite chlorophyll observations. *Global Biogeochem. Cycles*,10: 43-55

Archer et al. 2010. Dimethyl sulfonio-propionate and dimethyl sulfide production in response to photoinhibition in *Emiliana huxleyi*. *Limnol. Oceanogr.* 55 (4), 1579-1589.

Babin M., Stramski D., Ferrari G.M., Claustre H., Bricaud A., Obolensky G., Hoepffner N. (2003) - Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *Journal of Geophysical Research*, 108, C7,3211.

Becagli, S., Ghedini, C., Peeters, S., Rottiers, A., Traversi, R., Udisti, R., Chiari, M., Jalba, A., Despiou, S., Dayan, U., Temara, A., 2011. MBAS (methylene blue active substances) and LAS (linear Alkylbenzene sulphonates) in mediterranean coastal aerosols: sources and transport processes. *Atmos. Environ.*, 45, pp. 6788-6801

Becagli, S., Lazzara, L., Fani, F., Marchese, C., Traversi, R., Severi, M., di Sarra, A., Sferlazzo, D., Piacentino, S., Bommarito, C., Dayan, U. and Udisti, R. (2013). Relationship between methanesulfonate (MS^-) in atmospheric particulate and remotely sensed phytoplankton activity in oligo-mesotrophic central Mediterranean Sea, *Atmos. Environ.*, 79, 681-688.

Bendschneider K., Robinson R.I. (1952) - A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.*, 11: 87-96.

Björn, L. O., 2015, Principles and nomenclature for the quantification of light. in LO Björn (ed.), *Photobiology: The Science of Light and Life* (3rd ed.). Springer, pp. 21-25. DOI: 10.1007/978-1-4939-1468-5_2

Brando V.E., Dekker A. G. (2003). Satellite hyperspectral remote sensing for estimating estuarine and coastal water quality. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 41(6): 1378- 1387.

Bricaud, A., Morel, A., Prieur, L., 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography* 26, 43 – 53.

Brunet C., Brylinsky J. M., Frontier S., 1992. Productivity, photosynthetic pigments and hydrology in the coastal front of the Eastern English Channel. *J. Plankton Res.*, 14: 1541-1552.

Casasanta, G., di Sarra, A., Meloni, D., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S. and Sferlazzo, D.: Large aerosol effects on ozone photolysis in the Mediterranean, *Atmos. Environ.* 45, 3937-3943, 2011.

D'Alcalà, M. R., Civitarese, G., Conversano, F. and Lavezza, R., 2003. Nutrient ratios and fluxes hint at

overlooked processes in the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108, No. C9, 8106, doi:10.1029/2002JC001650

Demers S., Roy S., Gagnon R., Vignault C., 1991. Rapid light-induced changes in cell fluorescence and in xanthophyll-cycle pigments of *Alexandrium excavatum* (Dinophyceae) and *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae) a photo-protection mechanism. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 76: 185-193.

Deniges M.G. (1920) - Reaction decoloration extremement sensible des phosphate et des arseniates. Ses applications. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 171: 802-804.

Gasol, J. M., Cardelús, C., Anxelu, X., Morán, G., Balagué, V., Forn, I., Marrasé, C., Massana, R., Pedrós-Alió, C., Montserrat Sala, M., Simó, R., Vaqué, D., Estrada, M., 2016. Seasonal patterns in phytoplankton photosynthetic parameters and primary production at a coastal NW Mediterranean site. *SCI. MAR.*, 80S1, September 2016, 63-77. ISSN-L 0214-8358 doi: <http://dx.doi.org/10.3989/scimar.04480.06E>

Geider R. J., Macintyre H. L., Kana T. M., 1998. A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 679–694.

Gieskes W. W. C., Kraay G. W., 1983. Dominance of Cryptophyceae during the phytoplankton spring bloom in the central North Sea detected by HPLC analysis of pigments. *Mar. Biol.*, 75: 179-185

Grasshoff K. (1983) - Determination of nitrate. In: Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. (eds), *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 143-150.

Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M., (1999) - *Methods of Seawater Analysis*, 3rd Edition, Wiley- VCH Verlag GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany: 600 pp.

Grotti M., Soggia F., Abemoschi M. L., Rivaro P., Magi E., Frache R., 2001. Temporal distribution of trace metals in Antarctic coastal waters, *Marine Chemistry* 76 (2001) 189–209.

Jeffrey S. W., Vesk M., 1997. Introduction to marine phytoplankton and their pigment signatures In: Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C., Wright, S.W. (eds), *Phytoplankton pigments in oceanography: Guidelines to modern methods*, UNESCO Paris: 37–84.

Jeffrey, S.W. & Wright, S.W., 2006. Photosynthetic pigments in marine microalgae: insights from cultures and the sea. *Algal Cultures, Analogues of Blooms and Applications*. 33-90.

Keller, M. D., Bellows, W. K. And Guillard, R. R. L., 1989. Dimethyl Sulfide production in marine phytoplankton in *Biogenic sulfur in the environment*, American Chemical Society.

Kirk, J.T.O., 1994. *Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems*, Second Edition, Cambridge Univ. 52

Press.

Kirk, J.T.O. (2006). Light field around a point light source in the ocean. *Journal of Geophysical Research* 111: doi: 10.1029/2005JC003365. issn: 0148-0227.

Kishino M., Takahashi M., Okami N., Ichimura S., 1985. Estimation of the spectral absorption coefficient of phytoplankton in the sea. *Bull. Mar. Sci.*, 37: 634-642.

Kromkamp, J.C. & Forster, R.M. (2003). The use of variable fluorescence measurements in aquatic ecosystems: differences between multiple and single turnover measuring protocols and suggested terminology. *Eur. J. Phycol.*, 38: 103–112.

Kromkamp, J. C., Dijkman, N. A., Peene, J., Simis, S. G. H. and Gons, H. J., 2008. Estimating phytoplankton primary production in Lake IJsselmeer (The Netherlands) using variable fluorescence (PAM-FRRF) and C-uptake techniques. *Eur. J. Phycol.*, (2008), 43(4): 327–344

Laza-Martinez A., Seoane S., Zapata M., Orive E., 2007. Phytoplankton pigment patterns in a temperate estuary: from unialgal cultures to natural assemblages. *J. Plankton Res.*, 29: 913-929.

Lazzara L., Saggiomo V., Fani F., Mangoni O., Santarpia I. 2010 - Parametri fotosintetici da fluorescenza variabile modulata (PAM). In *Metodologie di campionamento e di studio del plancton marino* Socal G., Buttino I., Cabrini M., Mangoni O., Penna A., Totti C. (Eds.). ISPRA-SIBM, Roma. Manuali e Linee guida 56/2010 pp. 345-352. ISBN 978-88-448-0427-5 [online at: <http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00009100/9171-mlg56-2010.pdf/view>]

Ley, A.C. & Mauzerall, D.C. (1982). Absolute absorption cross- sections for photosystem II and the minimum quantum require- ment for photosynthesis in *Chlorella vulgaris*. *Biochim. Biophys. Acta*, 680: 95–106.

Madronich, S.: Photodissociation in the atmosphere. 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 9740–9752, 1987.

Mangoni O., Modigh M., Conversano F., Carrada G.C., Saggiomo V., 2004. Effects of summer ice coverage on phytoplankton assemblages in the Ross Sea, Antarctica. *Deep Sea Res. I*, 51: 1601-1617.

Mangoni O., Carrada G.C., Modigh M., Catalano G., Saggiomo V., 2009a. Photoacclimation in Antarctic bottom ice algae: an experimental approach. *Polar Biol.*, 23: 325-335.

Mangoni O., Saggiomo M., Modigh M., Catalano G., Zingone A., Saggiomo V., 2009b. The role of platelet ice microalgae in seeding phytoplankton blooms in Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica): a mesocosm

experiment. *Polar. Biol.*, 23: 311-323.

Mangoni O., Modigh M., Mozetic P., Bergamasco A., Rivaro P., Saggiomo V., 2008. Structure and photosynthetic properties of phytoplankton assemblages in a highly dynamic system, the Northern Adriatic Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 77: 633-644.

Mantoura R. F. C., Llewellyn C. A., 1983. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse phase HPLC. *Anal. Chem. Acta*, 151: 297-314.

Marra, J., Trees, C.C., O'Reilly, J.E., 2007. Phytoplankton pigment absorption: a strong predictor of primary productivity in the surface ocean. *Deep-Sea Res. I* 54, 155–163.

Massi L. e Lazzara L. 2010 - Misure spettrali di assorbimento e fluorescenza in vivo del fitoplancton. In *Metodologie di campionamento e di studio del plancton marino* Socal G., Buttino I., Cabrini M., Mangoni O., Penna A., Totti C. (Eds.). ISPRA-SIBM, Roma. Manuali e Linee guida 56/2010 pp. 389-404. ISBN 978-88-448-0427-5 [online at: <http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00009100/9171-mlg56-2010.pdf/view>]

Maxwell K, Johnson GN (2000) Chlorophyll fluorescence – a practical guide. *J Exp Bot* 51, 659–668.

Mihalopoulos, N., Kerminen, V.M., Kanakidou, M., Berresheim, K., Sciare, J., 2007. Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfate) during summer over the Eastern Mediterranean: a modeling approach. *Atmospheric Environment* 41, 6860e6871.

Morel, A. and Berthon, J. F., 1989. Surface pigments, algal biomass profiles, and potential production of the euphotic layer: relationships reinvestigated in view of remote-sensing applications. *Limnol. Oceanogr.*, 34(8), 1545- 1562.

Nydhal F. (1976) - On the optimum conditions for the reduction of nitrate to nitrite by cadmium. *Talanta*, 23: 349- 357.

Paulson, AJ. (1986) Effects of flow rate and pre-treatment on the analyses of trace metals in estuarine and coastal seawater by Chelex-100. *Anal. Chem.*, 58, 183-187.

Platt, T., Gallegos, C. L. and Harrison, W. G. 1980. Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton. *J. Mar. Res.* 38:687-701.

Rodríguez F., Chauton M., Johnsen G., Andresen K., Olsen L. M., Zapata M., 2006. Photoacclimation in phytoplankton: implications for biomass estimates, pigment functionality and chemotaxonomy. *Mar. Biol.*,

148: 963–97.

Saggiomo V., Lazzara L., Mangoni O., Fani F., Santarpia I. (2010) - Parametri fotosintetici: curve fotosintesi-IR- radianza (PvsE - Metodo 14C). In: Socal G., Buttino I., Cabrini M., Mangoni O., Penna A., Totti C. (eds), Metodologie di campionamento e di studio del plancton marino. ISPRA, Manuali e Linee guida, 56: 339-344.

Sathyendranath, S. 1981. Influence des substances en solution et en suspension dans les eaux de mer sur l'absorption et la réflectance. Modélisation et applications a'la teledétection. Ph.D. thesis, 3rd cycle, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris. 123 p.

Shinn M.B. (1941) - A colorimetric method for the determination of nitrite. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13: 33-35.

Stedmon C.A., Markeager S., Kaas H. 2000. Optical properties and signature of chromophoric dissolved organic Matter (CDOM) in Danish coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51: 267-278. doi: <http://dx.doi.org/10.1006/ecss.2000.0645>.

Strickland J.D., Parsons T.R. (1968) - A practical handbook of sea-water analysis. *Bull. Fish. Res. Board Can.*, 167: 1-312.

Tassan S., Ferrari G.M., 2002. A sensitivity analysis of the “Transmittance-Reflectance” method for measuring light absorption by aquatic particles. *J. Plankton Res.*, 24: 757-774.

Van der Linde, D.W., 1998. Protocol for determination of total suspended matter in oceans and coastal zones, CEC-JRC-Ispra, Technical note I., 98, p. 182.

Williams, P.J.leB. and Robertson, J.E. (1991). Overall planktonic oxygen and carbon dioxide metabolisms: the problem of reconciling observations and calculations of photosynthetic quotients. *J. Plankton Res.*, 13: 153–169.

Wright S. W., Jeffrey S. W., 2006. Pigment markers for phytoplankton production. In: Volkman J.K. (ed), *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Springer-Verlag, Berlin: 71–104. ^[1]_{SEP}

Yentsch C. S. (1962) - Measurements of visible light absorption by particulate matter in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 7: 207-217. ^[1]_{SEP}

Zapata M., Jeffrey S. W., Wright S. W, Rodríguez F., Garrido J. L., Clementson L., 2004. Photosynthetic pigments in 37 species (65 strains) of Haptophyta: implications for oceanography and chemotaxonomy. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 270: 83–102.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
novembre 2018