

A.M. DE BIASI (\*), L. PACCIARDI (\*), L. PIAZZI (\*\*), G. BONTÀ PITTALUGA (\*), S. DE RANIERI (\*)

## CONTENTUTO DI METALLI IN TRACCE NELLE SCAGLIE E NEI RIZOMI DI *POSIDONIA OCEANICA* NELL'AREA MARINA DI CALAFURIA (LIVORNO)

**Riassunto** - L'impatto delle attività umane sull'ambiente rappresenta un problema di crescente entità che richiede metodi appropriati per essere investigato e conosciuto. I sedimenti sono largamente usati per valutare la qualità dell'ambiente in quanto forniscono risposte sito specifiche. Essi, tuttavia, consentono di ottenere informazioni temporali solo puntuali. In questo lavoro viene utilizzata *Posidonia oceanica* come possibile bioindicatore di qualità sia del presente che del passato recente. In questo studio pertanto ci si prefigge di determinare l'accumulo di metalli in tracce nella prateria di Calafuria (Livorno) nell'arco temporale di 4 anni. Questo approccio è reso possibile dalle caratteristiche di accrescimento di questa pianta. Esse consentono, infatti, di risalire alle foglie prodotte per ogni singolo anno e di ricercare i contaminanti nelle scaglie rimaste sul rizoma e precisamente databili. Le concentrazioni determinate nei tessuti della pianta sono risultate paragonabili ad altri siti non contaminati delle coste italiane e francesi. Lo studio, oltre a mettere in risalto le potenzialità di questo metodo, fornisce, per la zona d'indagine, i primi dati relativi a Al, V e Mn.

**Parole chiave** - Monitoraggio ambientale, metalli pesanti, lepidocronologia, *Posidonia oceanica*, Mar Ligure.

**Abstract** - Trace metal content in sheaths and rhizomes of *Posidonia oceanica* in the marine area of Calafuria (Leghorn). Human activities and their consequent impacts are largely increasing mainly along the marine coastal environment. Marine sediments are considered a very important tool to investigate the quality of a marine area because they accumulate contaminants and give site-specific information. However, their use does not allow to appreciate the temporal variation of the contaminant concentrations even investigating the sedimentary profile that can not be precisely dated. In this paper *Posidonia oceanica* has been chosen as a bioindicator of environment quality for both the present and the near past. In particular eleven trace metals have been determined in different tissues of *Posidonia oceanica* sampled off Calafuria coast (Leghorn) over a 4-year period based on the lepidochronological approach. The technique of lepidochronology is derived from the life cycle of the phanerogam sheaths which have an annual periodicity with a maximum and minimum thickness, that allows to assign a chronological data. Hence, it is possible to measure metal contents in these dated sheaths recreating the temporal history of their concentrations in the environment. The concentrations determined in the tissues of *P. oceanica* from Calafuria are comparable with those observed in other areas of Italian and French coasts. Our study confirms that the lepidochronological approach should be further studied and improved because it is a good tool to retro-investigate the metal temporal contamination of a marine area. In addition some new data regarding Al, V e Mn are reported.

**Key words** - Environmental monitoring, heavy metals, lepidochronology, *Posidonia oceanica*, Ligurian sea.

### INTRODUZIONE

L'impatto delle attività umane rappresenta un problema di crescente entità ed è quindi dibattuto a livello mondiale. È noto che, per la densità di popolazione che li caratterizza, nonché per la consistente incidenza di attività ricreative, turistiche e portuali, i tratti costieri sono sottoposti ad un crescente impatto che comporta, fra l'altro, lo sversamento di contaminanti.

Lo studio ed il monitoraggio delle caratteristiche fisiche e chimiche dei sedimenti rappresenta uno strumento ampiamente usato per valutare la qualità dell'ambiente in quanto, per le proprietà che contraddistinguono i sedimenti stessi, forniscono risposte sito-specifiche. Essi, tuttavia, consentono di ottenere informazioni temporali solo puntuali. Anche la determinazione dei contaminanti nel profilo sedimentario consente di indagare scale temporali ampie ed è estremamente difficile datare con precisione il campione di sedimento che si sta analizzando.

Quando si intraprende uno studio di impatto ambientale, inoltre, mancano spesso dati pregressi o comunque, se presenti, sono stati ottenuti con metodi diversi e pertanto non confrontabili.

La ricerca e la messa a punto di metodi e strumenti che consentano non solo di valutare la qualità di un ambiente, ma anche di confrontarla con gli anni precedenti è di estremo interesse negli studi di ecologia applicata. *Posidonia oceanica* (L.) Delile, fanerogama marina endemica del Mar Mediterraneo, dove forma estese praterie dalla superficie fino ad un massimo di circa 40 metri di profondità (Buia *et al.*, 2000), rappresenta un ottimo indicatore di qualità essendo particolarmente sensibile all'inquinamento e ad altre fonti di stress legate alle attività umane (Meinesz *et al.*, 1991; Pergent-Martini *et al.*, 1999).

Essa inoltre è in grado di assimilare nei propri tessuti contaminanti chimici presenti nell'ambiente (Guilizzoni, 1991) e di riflettere, in particolare, la concentrazione dei metalli pesanti.

I metalli in tracce rappresentano un serio problema per i nostri mari essendo altamente tossici, persistenti e a bassa biodegradabilità e tendono ad accumularsi negli organismi. Da qui l'interesse della ricerca nell'individuazione di specie da utilizzare nei programmi di biomonitoraggio che siano in grado di fornire informazioni non solo sullo stato attuale, ma anche pregresso di un sistema. *Posidonia oceanica*, essendo una pianta perenne, è

(\*) Centro Interuniversitario di Biologia Marina ed Ecologia Applicata «G. Bacci», v.le N. Sauro 4, 57128 Livorno, Italia. E-mail: a.debiasi@cibm.it  
(\*\*) Dipartimento di Biologia, Università di Pisa, via Volta 6, 56126 Pisa, Italia.

dotata di un ciclo stagionale che prevede: nascita e morte delle foglie ed allungamento del rizoma. Le foglie (a tipica inserzione distica) che cadono lasciano sul rizoma le cosiddette scaglie, ossia la parte basale della foglia caduta. Tali scaglie, in accordo al loro spessore che ha variazioni cicliche annuali, possono essere ordinate in modo da evidenziare il ciclo stagionale (Pergent, 1990). Questa caratteristica consente di risalire alle foglie prodotte per ogni singolo anno e di ricercare i contaminanti nelle scaglie rimaste sul rizoma e precisamente datate (Pergent-Martini & Pergent, 2000).

Il presente studio si prefigge di determinare l'accumulo di metalli in tracce nella prateria di *P. oceanica* situata a Calafuria (Livorno). In particolare, le concentrazioni di alcuni metalli all'interno di un arco temporale di 4 anni sono state confrontate tra i differenti compartimenti vegetativi della pianta. I valori riscontrati sono stati, inoltre, rapportati a quelli individuati nel sedimento associato e confrontati con dati riportati in bibliografia per altre praterie del Mediterraneo occidentale.

## MATERIALI E METODI

### Campionamento e conservazione dei campioni

Lo studio è stato effettuato nella prateria di *Posidonia oceanica* prospiciente la costa di Calafuria (Livorno) nel mese di maggio 2009. Sono stati scelti due siti distanti poche decine di metri su un fondale roccioso alla profondità di circa 15 metri (coordinate GPS WGS 84 Lat. 43°28'11,65"N; Long. 10°19'54,41"E).

In ognuno dei due siti sono stati prelevati 12 fasci fogliari ortotropi senza ramificazioni.

Da ciascun rizoma sono state staccate accuratamente le foglie e le scaglie, cioè i resti delle foglie cadute. Queste ultime sono state ordinate secondo la loro disposizione distica. Sulla base del loro spessore, è stato possibile raggruppare le scaglie appartenenti al medesimo anno lepidocronologico, che corrisponde approssimativamente al periodo di un anno nel quale lo spessore delle scaglie oscilla tra due valori minimi (Ancora *et al.*, 2004; Romeo *et al.*, 1995).

Il pezzo di rizoma compreso tra due spessori minimi consecutivi delle scaglie e corrispondente al medesimo intervallo temporale è stato tagliato.

Rizomi e scaglie ottenuti dai 12 fasci prelevati in ciascun sito sono stati raggruppati per anno lepidocronologico, suddivisi in tre aliquote (repliche) e successivamente analizzati. Per ciascun fascio è stato possibile risalire fino ad un massimo di 4 anni.

Laddove presenti, gli epifiti ed i sedimenti sono stati accuratamente rimossi dalla parti da analizzare (foglie, scaglie, rizomi) tramite una barretta di vetro per evitare contaminazione da metalli.

I campioni sono stati quindi lavati in acqua ultrapura, congelati (-20°C), liofilizzati (> 72 h in Heto® FD4-85 freeze dryer, HeroHolten A/S) e successivamente ridotti a polvere grossolana come suggerito da Lafabrie *et al.* (2008).

Nelle chiazze di sabbia presenti intorno ai siti di campionamento della fanerogama sono stati prelevati due campioni di sedimento superficiale per le analisi delle

concentrazioni dei metalli pesanti. In attesa delle analisi i campioni sono stati congelati a -20°C.

### Analisi dei metalli pesanti

Un'aliquota di circa 300 mg di campione liofilizzato e sminuzzato è stata sottoposta a mineralizzazione a microonde utilizzando una miscela acida composta da 5 ml di HNO<sub>3</sub>, 1 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2 ml di acqua ultrapura. Solo per la determinazione del mercurio sono stati utilizzati circa 10 mg, sottoposti ad analisi diretta di assorbimento atomico tramite il Mercurimetro DMA 80 (Milestone).

La concentrazione di Al, Cr, Cu, Ni, V, Zn è stata determinata mediante spettrofotometria di emissione atomica al plasma (Spettrofotometro Varian 720ES), mentre quella di As, Cd, Pb tramite spettroscopia di assorbimento atomico (Spettrometro Varian SpectrAA 240Z). La procedura analitica è stata verificata mediante l'utilizzo di materiale certificato di riferimento Lagarosphon major, CRM-060 Community Bureau of Reference, Commission of the European Communities ai quali si riferiscono le percentuali di recupero per i metalli per i quali questo è stato possibile. La qualità dei dati è stata inoltre garantita dalle procedure di controllo effettuate mediante l'utilizzo di soluzioni di riferimento certificate, anche per quei metalli non certificati in matrice.

Per la ricerca dei metalli nei sedimenti, i campioni sono stati essiccati in stufa a 40°C. Il residuo secco è stato sottoposto a setacciatura a 2 mm per ottenere la frazione da analizzare. Una aliquota di circa 20 mg è stata utilizzata per la determinazione diretta del mercurio, mentre per i restanti metalli (Al, Cr, Cu, Ni, V, Zn, As, Cd, Pb e Hg) un'aliquota di circa 300 mg di campione secco è stata sottoposta a mineralizzazione a microonde utilizzando una miscela acida composta da 3 ml di HNO<sub>3</sub>, 1 ml di HCl e 4 ml di acqua ultrapura.

Le analisi sono state effettuate usando la medesima strumentazione utilizzata per i tessuti di *Posidonia oceanica*.

La procedura analitica è stata verificata mediante l'utilizzo di materiali certificati di riferimento (Estuarine Sediment LGC6137 Promochem per Al, Cr, Cu, Ni, V, Zn, As, Cd, Pb e MESS-3 per Hg), ai quali si riferiscono le percentuali di recupero riportate.

L'assicurazione della qualità dei dati è stata inoltre garantita da procedure di controllo effettuate mediante l'utilizzo di soluzioni di riferimento certificate.

Per confrontare l'efficienza di bioaccumulo di *Posidonia oceanica* nelle foglie, rizomi e scaglie con lavori precedenti è stato calcolato l'indice Biosediment Factor (BSAF) definito come il rapporto tra la concentrazione del metallo nel tessuto considerato e quella nel sedimento (Lau *et al.*, 1998; Szefer *et al.*, 1999).

## RISULTATI

### Foglie

I valori di concentrazione media dei metalli nelle foglie di *Posidonia oceanica* sono riportati in Tabella 1. Con la sola eccezione del Cd e Hg (Al è risultato assente in tutti i casi) i restanti metalli hanno esibito concentra-

Tab. 1 - Concentrazione (mg/kg) dei metalli pesanti nelle foglie di *Posidonia oceanica*.

|        | Al | As           | Cd           | Cr           | Cu           | Hg           | Mn           | Ni            | V           | Pb          | Zn            |
|--------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|-------------|---------------|
| Sito 1 | -  | 0,112 ± 0,02 | 2,874 ± 0,07 | 0,231 ± 0,03 | 12,97 ± 0,84 | 0,096 ± 0,01 | 129,6 ± 6,12 | 17,75 ± 1,403 | 3,90 ± 0,64 | 1,55 ± 0,16 | 120,2 ± 4,69  |
| Sito 2 | -  | 0,051 ± 0,02 | 2,977 ± 0,18 | 0,077 ± 0,04 | 22,18 ± 0,34 | 0,109 ± 0,01 | 87,6 ± 15,15 | 12,45 ± 2,62  | 1,94 ± 0,54 | 3,46 ± 0,29 | 170,5 ± 14,88 |

zioni significativamente differenti (t-test  $p < 0,05$ ) tra i due siti. In particolare Mn, Cr, As, V, Ni sono risultati maggiori nel sito 1 rispetto al sito 2, mentre trend opposto è stato osservato per Cu, Pb, Zn.

**Scaglie**

Nei quattro anni, dal 2006 al 2009, gli andamenti dei metalli in funzione degli anni lepidocronologici (Fig. 1) hanno mostrato differenti trend. Cd, Cu, Zn conservano concentrazioni pressoché costanti in tutto il periodo, mentre i restanti metalli esibiscono nel 2009 concentrazioni minori rispetto al 2006. In questo intervallo di tempo Al, Cr, Mn, Pb, V mostrano il medesimo trend temporale con variazione di ampiezza maggiore per il sito 2 rispetto al sito 1.

**Rizomi**

Le concentrazioni medie rilevate nei rizomi nell'intervallo lepidocronologico esibiscono una elevata variabilità tra sito e sito e da metallo a metallo (Fig. 2). Complessivamente Al, As decrescono dal 2006 al 2009 con trend differenti da sito a sito. Andamento contrario è stato osservato per Cd, Cu, Zn, Hg. Solo nel caso di Hg e Cd gli andamenti risultano concordi tra siti e tra metalli.

**Sedimento**

Le concentrazioni dei metalli nei sedimenti (Tab. 2) sono tendenzialmente maggiori nel sito 1 rispetto al sito 2, ma solo per Al le differenze sono statisticamente significative.

Caso opposto è rappresentato dall'As che è significativamente più concentrato nel sito 2 rispetto al sito 1.

**Biosediment Factor (BSAF)**

I valori più elevati di BSAF sono stati osservati per Zn, Cu, Ni nei rizomi e per Cd nelle foglie (Tab. 3).

I restanti metalli mostrano valori più modesti e tendenzialmente più elevati nelle scaglie rispetto agli altri tessuti. Valori più eterogenei sono stati osservati per Pb e Hg per i quali non si identifica un accumulo preferenziale in uno dei comparti analizzati.

**DISCUSSIONE**

Le concentrazioni determinate nei sedimenti analizzati sono modeste per la maggior parte dei metalli e confrontabili con altre aree marine non contaminate lungo le coste liguri (Leoni *et al.*, 1991; Onorati *et al.*, 2002). Tali valori inoltre risultano inferiori ai livelli chimici di base suggeriti nel manuale Icram-Apat (2006).

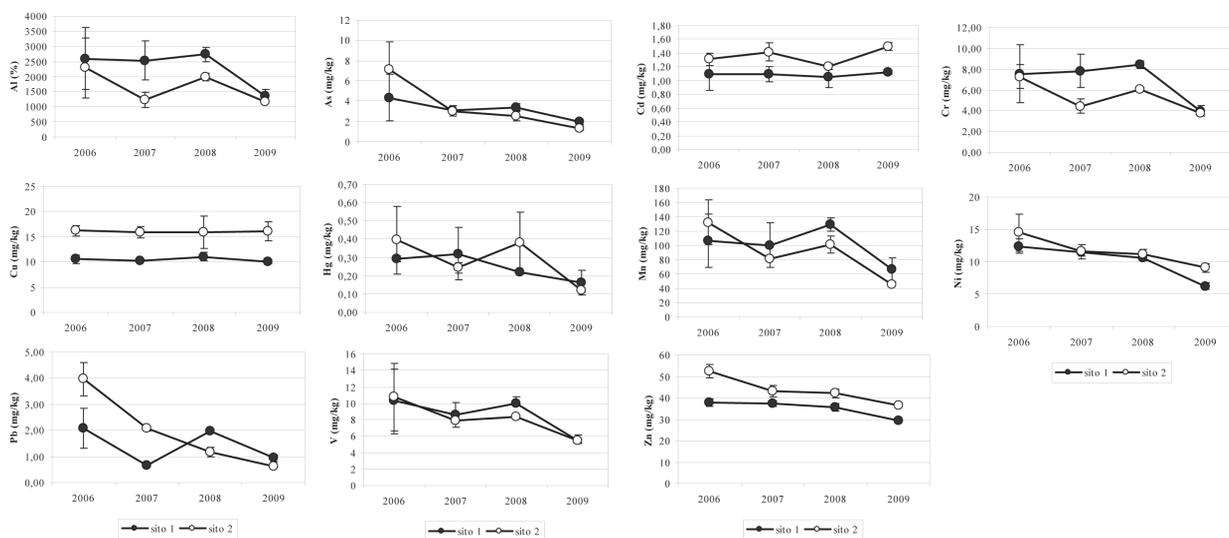


Fig. 1 - Concentrazione (mg/kg) dei metalli pesanti nelle scaglie di *Posidonia oceanica* in funzione degli anni lepidocronologici.

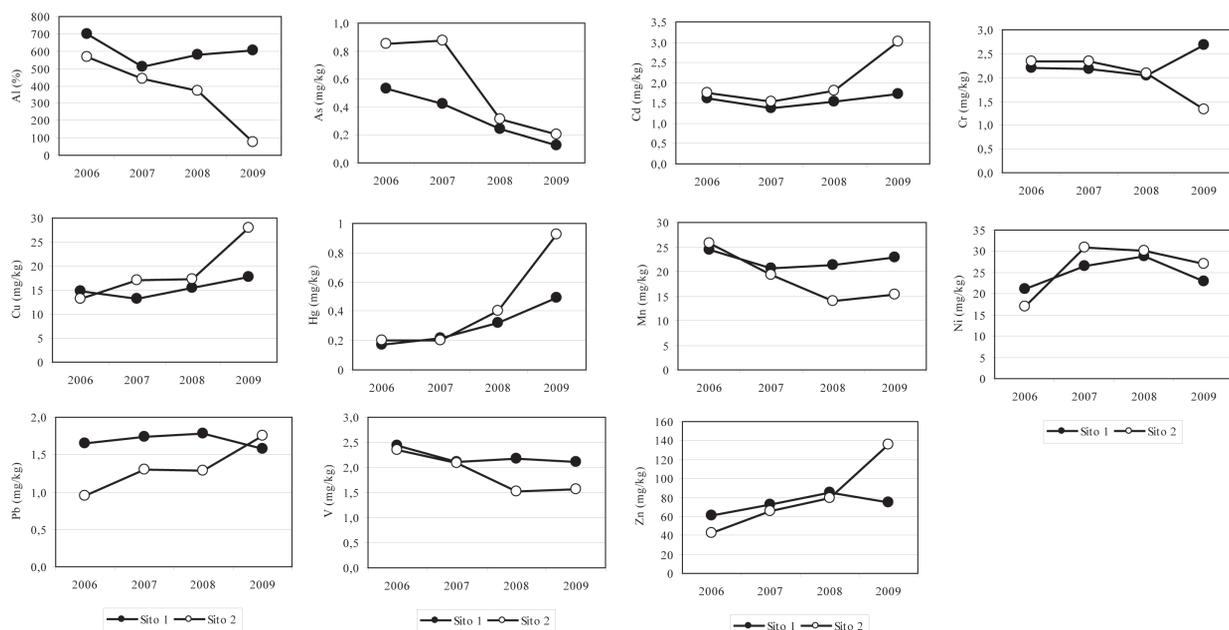


Fig. 2 - Concentrazione (mg/kg) dei metalli pesanti nei rizomi di *Posidonia oceanica* in funzione degli anni lepidocronologici.

Tab. 2 - Concentrazione (mg/kg, eccetto Al espresso in %) dei metalli pesanti nei sedimenti.

|        | Al           | As           | Cd              | Cr           | Cu           |
|--------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|
| Sito 1 | 0,85 ± 0,138 | 34,03 ± 3,35 | 0,042 ± 0,004   | 35,15 ± 4,4  | 7,07 ± 0,12  |
| Sito 2 | 0,64 ± 0,001 | 47,35 ± 2,18 | 0,0282 ± 0,0007 | 26,35 ± 0,23 | 4,03 ± 0,05  |
|        | Hg           | Ni           | Pb              | V            | Zn           |
| Sito 1 | 0,57 ± 0,03  | 20,59 ± 0,19 | 18,45 ± 0,91    | 23,98 ± 1,76 | 37,19 ± 0,30 |
| Sito 2 | 0,39 ± 0,13  | 17,51 ± 0,61 | 15,99 ± 0,54    | 24,74 ± 0,06 | 34,30 ± 0,67 |

Tab. 3 - Indice Biosediment Factor (BSAF) calcolato per foglie, rizomi e scaglie relativi al 2009.

|         | Al     | As      | Cd      | Cr      | Cu      | Hg      | Ni      | Pb      | V       | Zn      |
|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Foglie  | sito 1 | 0,00328 | 68,427  | 0,00657 | 1,83498 | 0,16725 | 0,86221 | 0,08416 | 0,16266 | 3,23169 |
|         | sito 2 | 0,00086 | 105,551 | 0,00292 | 5,50664 | 0,28093 | 0,71077 | 0,21623 | 0,07825 | 4,97118 |
| Rizomi  | sito 1 | 0,07123 | 0,14765 | 2,01929 | 3,15935 | 20,9399 | 0,57941 | 27,0033 | 1,84765 | 2,47544 |
|         | sito 2 | 0,01178 | 0,31609 | 4,71609 | 2,07142 | 43,5911 | 1,44969 | 42,3788 | 2,74109 | 2,45773 |
| Scaglie | sito 1 | 0,16101 | 2,28388 | 1,32329 | 4,67368 | 11,8175 | 0,19318 | 7,33419 | 1,10171 | 6,45058 |
|         | sito 2 | 0,18204 | 2,06594 | 2,33844 | 5,83569 | 25,0913 | 0,18953 | 14,1782 | 0,96117 | 8,47241 |

Fanno eccezione l'As ed il Hg. Tuttavia, mentre le concentrazioni di Hg confermano quelle emerse dal progetto Moniquea (Progetto Interreg IIIA Sardegna, Corsica, Toscana) nell'indagine del 2006, quelle di As risultano incrementate. Questi metalli sono entrambi di origine antropica. Il Hg, in particolare, origina verosimilmente dall'area industriale di Rosignano situata a pochi chilometri a sud rispetto all'area di

studio (Scerbo *et al.*, 2004). Il regime correntometrico descritto in letteratura, infatti, distribuisce i sedimenti contaminati da mercurio dall'area antistante Rosignano Solvay verso nord (Leoni *et al.*, 1992; Astraldi & Gasparini, 1986).

Le concentrazioni determinate nei tessuti della pianta sono paragonabili ad altri siti non contaminati delle coste italiane e francesi (Tab. 4).

Tab. 4 - Concentrazione (mg/kg) dei metalli pesanti nelle scaglie e foglie di *Posidonia oceanica* tratte dalla letteratura. Quando possibile oltre ai valori medi sono stati riportati, tra parentesi, i range di variazione. I valori delle scaglie si riferiscono alle medie calcolate per l'intero periodo lepidocronologico considerato.

| Sito                           | Tempo     | As                | Cd                     | Cu                   | Cr                   | Hg | Ni                   | Pb                       | Zn                  | Riferimento bibliografico     |
|--------------------------------|-----------|-------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----|----------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------|
| <b>Scaglie</b>                 |           |                   |                        |                      |                      |    |                      |                          |                     |                               |
| Pointe Chévrès (Francia)       | 1976-1992 |                   | 1,2 ± 0,2<br>(0,7-1,5) | 8 ± 2<br>(6-15)      | 2,8 ± 0,4            |    |                      | 5,0 ± 2,9<br>(1,7-12,0)  | 19 ± 4<br>(13-30)   | Pergent-Martini, 1994         |
| Lavezzi Corse du Sud (Francia) | 1983-1991 |                   | 0,5 ± 0,2<br>(0,3-0,9) | 34 ± 7,0<br>(27-46)  |                      |    |                      | 10,4 ± 7,1<br>(1,6-26,1) | 55 ± 7<br>(34-149)  | Roméo <i>et al.</i> , 1995    |
| Cap Martin (Francia)           | 1986-1992 |                   | 0,8 ± 0,1<br>(0,6-1,4) | 17 ± 2,0<br>(11-36)  |                      |    |                      | 10,0 ± 1,0<br>(2,5-22,1) | 61 ± 7,0<br>(35-59) | Roméo <i>et al.</i> , 1995    |
| Marseille (Francia)            |           |                   | 1,3 ± 0,2<br>(0,1-3,7) | 17 ± 2,0<br>(4-36)   |                      |    |                      | 9,5 ± 1,2<br>(1,2-28,3)  |                     | Baroli <i>et al.</i> , 2001   |
| Ischia (Italia)                |           |                   | 0,7 ± 0,2<br>(0,1-0,9) | 17 ± 3<br>(5,0-58,8) |                      |    |                      | 11,2 ± 9,8<br>(1,8-18,3) |                     | Baroli <i>et al.</i> , 2001   |
| Baia di Liscia (Italia)        |           |                   | 0,6 ± 0,1<br>(0,3-0,8) | 6 ± 3<br>(3-13)      |                      |    |                      | 5,2 ± 8<br>(1,7-36,6)    |                     | Baroli <i>et al.</i> , 2001   |
| Calvi                          | 1992-2002 | 14 ± 6<br>(6-26)  | 1,1 ± 0,8<br>(0,6-5,6) | 9 ± 3<br>(4-17)      | 25 ± 18<br>(6-89)    |    | 11 ± 9<br>(2-44)     | 11 ± 6<br>(2-30)         | 21 ± 4<br>(13-30)   | Gosselin <i>et al.</i> , 2006 |
| Lumio                          | 1993-2002 | 19 ± 9<br>(9-38)  | 0,4 ± 0,3<br>(0,1-0,8) | 9 ± 1<br>(6-12)      | 22 ± 14<br>(6-68)    |    | 9 ± 6<br>(2-25)      | 6 ± 2<br>(1-13)          | 14 ± 3<br>(10-20)   | Gosselin <i>et al.</i> , 2006 |
| St. Florance                   | 1994-2001 | 14 ± 7<br>(7-25)  | 0,7 ± 0,8<br>(0,3-3,7) | 16 ± 7<br>(7-26)     | 39 ± 15<br>(20-73)   |    | 21 ± 7<br>(10-37)    | 8 ± 3<br>(3-14)          | 23 ± 4<br>(15-32)   | Gosselin <i>et al.</i> , 2006 |
| Nonza                          | 1995-2001 | 20 ± 4<br>(9-26)  | 1,2 ± 0,4<br>(0,6-2,1) | 13 ± 2<br>(10-16)    | 123 ± 41<br>(67-207) |    | 111 ± 52<br>(46-223) | 6 ± 3<br>(3-13)          | 16 ± 3<br>(11-22)   | Gosselin <i>et al.</i> , 2006 |
| Macinaggio                     | 1992-2002 | 21 ± 11<br>(7-44) | 0,4 ± 0,3<br>(0,1-0,9) | 9 ± 2<br>(4-13)      | 48 ± 22<br>(13-96)   |    | 23 ± 11<br>(4-47)    | 6 ± 2<br>(1-10)          | 15 ± 4<br>(8-30)    | Gosselin <i>et al.</i> , 2006 |

Tab. 4 - Concentrazione (mg/kg) dei metalli pesanti nelle scaglie e foglie di *Posidonia oceanica* tratte dalla letteratura. Quando possibile oltre ai valori medi sono stati riportati, tra parentesi, i range di variazione. I valori delle scaglie si riferiscono alle medie calcolate per l'intero periodo lepidocronologico considerato (*continua*).

|                       |           |                  |                        |                   |                     |               |                    |                    |                   |  |
|-----------------------|-----------|------------------|------------------------|-------------------|---------------------|---------------|--------------------|--------------------|-------------------|--|
| Bastia                | 1994-2002 | 19 ± 9<br>(8-40) | 0,4 ± 0,1<br>(0,2-0,5) | 15 ± 3<br>(11-21) | 74 ± 50<br>(23-182) |               | 37 ± 24<br>(11-87) | 25 ± 29<br>(8-135) | 31 ± 8<br>(21-51) | Gosselin <i>et al.</i> , 2006          |
| Calafuria (Livorno)   | 2006-2009 | 3,3 ± 1,8        | 1,2 ± 0,16             | 13,2 ± 2,96       | 6,2 ± 1,88          | 0,103 ± 0,009 | 10,9 ± 2,42        | 1,7 ± 1,107        | 29,3 ± 6,81       | Nostro studio                          |
| <b>Foglie</b>         |           |                  |                        |                   |                     |               |                    |                    |                   |  |
| Porto Torres (Italia) | 2004      |                  | 2,10 ± 0,10            |                   | 0,20 ± 0,06         | 0,06 ± 0,00   | 27,47 ± 1,10       | 1,80 ± 0,0         |                   | Lafabrie <i>et al.</i> , 2007          |
| Carani (Corsica)      | 2004      |                  | 5,38 ± 0,14            |                   | 1,27 ± 0,23         | 0,05 ± 0,0    | 60,30 ± 3,67       | 1,47 ± 0,03        |                   | Lafabrie <i>et al.</i> , 2007          |
| Livorno (Italia)      | 2005      |                  | 3,39 ± 0,12            |                   | 0,27 ± 0,07         | 0,13 ± 0,0    | 28,9 ± 0,65        | 1,40 ± 0,25        |                   | Lafabrie <i>et al.</i> , 2007          |
| Port-Cros (Corsica)   |           |                  |                        |                   |                     | 0,05-0,13     |                    |                    |                   | Augier <i>et al.</i> , 1980            |
| Coste Italiane        |           |                  | 3,97                   |                   |                     | 0,07          |                    | 4,15               |                   | Costantini <i>et al.</i> , 1991        |
| Coste Tirreniche      |           |                  | 2,81                   |                   |                     |               |                    |                    |                   | Taramelli <i>et al.</i> , 1991         |
| Calvi (Corsica)       |           |                  | 4,1                    |                   | 2,4                 | 0,02          |                    | 5,8                |                   | Pergent-Martini, 1994                  |
| Marsiglia (Francia)   |           |                  | 4,1                    |                   | 3,8                 | 0,09          |                    | 2,4                |                   | Pergent-Martini, 1994                  |
| Marsiglia (Francia)   |           |                  | 2,4                    |                   | 1,53                |               |                    | 7,76               |                   | Warnau <i>et al.</i> , 1995            |
| Ischia (Italia)       |           |                  | 2,1                    |                   | 1,67                |               |                    | 8,35               |                   | Warnau <i>et al.</i> , 1995            |
| Calvi (Corsica)       |           |                  | 2,3                    |                   | 0,96                |               |                    | 5,96               |                   | Warnau <i>et al.</i> , 1995            |
| Ischia (Italia)       |           |                  |                        |                   |                     |               |                    | 3,4                |                   | Schlacher-Hoenlinger & Schlacher, 1998 |
| Rosignano (Italia)    |           |                  |                        |                   |                     | 0,51          |                    |                    |                   | Capiomont <i>et al.</i> , 2000         |
| Tonnara (Corsica)     |           |                  |                        |                   |                     | 0,06          |                    |                    |                   | Capiomont <i>et al.</i> , 2000         |
| Favignana (Italia)    |           |                  | 2,22                   |                   | 0,50                |               |                    | 0,91               |                   | Campanella <i>et al.</i> , 2001        |
| Corsica (16 stazioni) |           |                  | 2,35                   |                   | 0,36                |               | 19,79              | 1,71               |                   | Lafabrie <i>et al.</i> , 2008          |
| Calafuria (Livorno)   | 2009      | 0,081 ± 0,04     | 2,92 ± 0,07            | 17,5 ± 6,5        | 0,15 ± 0,11         | 0,103 ± 0,009 | 15,1 ± 3,7         | 2,5 ± 1,35         | 145,3 ± 35,5      | Nostro studio                          |

Dai risultati ottenuti si evince che le tre parti della pianta analizzate accumulano in maniera differenziata. In particolare Cr e Pb mostrano concentrazioni maggiori nelle scaglie rispetto alle foglie, esibendo un comportamento opposto a Ni, Zn, Cd.

Questo risultato è in accordo a quanto riportato da Gosselin *et al.* (2006) e in disaccordo con studi precedenti (Pergent-Martini & Pergent, 2000) secondo i quali tutti i metalli indagati accumulano maggiormente nelle foglie. Tale discrepanza può essere legata a differenti cause, comprendenti tra l'altro aspetti fisiologici della pianta (Gosselin *et al.*, 2006), che necessitano di ulteriori investigazioni.

Rimane come dato saliente l'aver osservato diversi comportamenti dei metalli nei tessuti della fanerogama. Se confermato da altre indagini, ciò potrebbe rispecchiare differenti meccanismi fisiologici (es. processi di detossificazione) della pianta che diversificano le capacità di bioaccumulo. La comprensione di questi meccanismi è fondamentale per capire se *Posidonia* è un buon bioindicatore per tutti i metalli o se, come avviene per altri organismi utilizzati nei test di bioaccumulo (es. *Mytilus galloprovincialis* Lam. o *Hediste diversicolor* (O.F. Müller)) è appropriata solo per alcuni.

L'utilizzo degli anni lepidocronologici ha consentito inoltre di rilevare che scaglie e rizomi esibiscono differenti trend temporali, sebbene complessivamente le variazioni interannuali siano modeste. Fa eccezione l'ultimo anno nel quale le scaglie presentano valori inferiori agli anni precedenti. Questo dato deve essere interpretato con cautela e non necessariamente riflette una riduzione del livello di contaminazione dell'area. Più probabilmente le concentrazioni rilevate sono sottostimate in quanto le scaglie del 2009 rappresentano solo una parte dell'anno non essendo, quest'ultimo, ancora trascorso interamente al momento del campionamento dei fasci fogliari (maggio 2009).

Similmente i risultati relativi al rizoma dell'ultimo anno devono essere presi con cautela essendo il quantitativo di materiale disponibile scarso e quindi omogeneizzato con difficoltà fatto che può influire sui risultati analitici. Lo scarso quantitativo, inoltre, ha impedito di fare repliche e quindi di validare i dati.

È comunque da sottolineare che molti metalli determinati nelle foglie risultano eterogenei tra i due siti studiati, risultato che potrebbe riflettere una reale variabilità spaziale nell'accumulo degli stessi e che richiede ulteriori indagini per poter capire se l'interpretazione dei meccanismi di accumulo possa dipendere dalla scala adottata.

L'indice BSAF calcolato nel nostro studio risulta comparabile con quelli riscontrati in letteratura (Lafabrie *et al.*, 2007) almeno per certi intervalli di concentrazione. Questo risultato, sebbene necessiti di approfondimenti, fa ipotizzare che esso possa costituire un strumento idoneo per confrontare l'efficienza di bioaccumulo della pianta in aree differenti.

Questo studio, seppur ancora limitato, evidenzia che l'uso di *Posidonia oceanica* come bioindicatore ha una grande potenzialità, ma che sono necessari ulteriori indagini per la messa a punto di un metodo che sia efficace nei programmi di monitoraggio.

Esso, inoltre, ha considerato un elevato numero di metalli e i risultati conseguiti rappresentano per alcuni di essi, come Al, V e Mn, i primi dati disponibili per la zona d'indagine.

#### RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare Ombretta Spinelli e Susanna dell'Ira (Cibm. Livorno) per aver effettuato tutte le determinazioni dei metalli e Silvia Maltese (Università di Siena) per aver liofilizzato i campioni. Si ringrazia Arpat Area Mare (Livorno) per il supporto logistico al campionamento.

#### BIBLIOGRAFIA

- Ancora S., Bianchi N., Butini A., Buia M.C., Gambi M.C., Leonzio C., 2004. *Posidonia oceanica* as a biomonitor of trace elements in the Gulf of Naples: temporal trends by lepidochronology. *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (5): 1093-1099.
- Astraldi M., Gasparini G.P., 1986. Circolazione costiera nel Mar Ligure Orientale. *Boll. Mus. Biol. Univ. Genova* 52: 317-331.
- Augier H., Chabert D., Vincente N., 1980. Le port de Porquerolles (Iles d'Hyères, Méditerranée, France) II. Contamination par les métaux lourds, Travaux scientifiques du Parc National de Port-Cros, 6: 253-285.
- Baroli M., Cristini A., Cossu A., De Falco G., Gazale V., Pergent-Martini C., Pergent G., 2001. Concentrations of trace metals (Cd, Cu, Fe, Pb). Mediterranean Ecosystem Structures and Processes. Faranda F.M., Guglielmo L., Spezie G. (Eds.) Springer Verlag It., Milano: 95-99.
- Buia M.C., Gambi M.C., Zupo V., 2000. Structure and functioning of Mediterranean seagrass ecosystems: an overview. *Biol. Mar. Medit.* 7: 167-190.
- Capiomont A., Piazzini L., Pergent G., 2000. Seasonal variations of total mercury in foliar tissues of *Posidonia oceanica*. *J. Mar. Biol. Ass. UK* 80: 1119-1123.
- Costantini S., Giordano R., Ciaralli L., Boccaloni E., 1991. Mercury, cadmium and lead evaluation in *Posidonia oceanica* and *Codium tomentosum*. *Mar. Poll. Bull.* 22: 362-363.
- Gosselin M., Bouquegneau J. M., Lefèbvre F., Lepoint G., Pergent G., Pergent-Martini C., Gobert S., 2006. Trace metal concentrations in *Posidonia oceanica* of North Corsica (northwestern Mediterranean Sea): use as a biological monitor? *BMC Ecology* 6: 1-19.
- Guilizzoni P., 1991. The role of heavy metals and toxic materials in the physiological ecology of submersed macrophytes. *Aquat. Bot.* 41: 87-109.
- Ieram, Apat, 2006. Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 72 pp.
- Lafabrie C., Pergent G., Kantin R., Pergent-Martini C., Gonzales J.L., 2007. Trace metal assessment in water, sediment, mussel and seagrass species. Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 66: 2033-2039.
- Lafabrie C., Pergent-Martini C., Pergent G., 2008. Metal contamination of *Posidonia oceanica* meadows along the Corsican coastline (Mediterranean). *Environ. Poll.* 151: 262-268.
- Lau S., Mohamed M., Tanchiyen A., Suut S., 1998. Accumulation of heavy metals in freshwater molluscs. *Sci. Total. Envir.* 214: 113-121.
- Leoni L., Sartori F., Damiani V., Ferretti O., Viel M., 1991. Trace element distributions in surficial sediments of the northern Tyrrhenian Sea: contribution to heavy-metal pollution assessment. *Environ. Geol. Water Sci.* 17: 103-116.
- Leoni L., Sartori F., Batistoni A., Cortopassi P., 1992. Contributo allo studio del trasporto e della distribuzione dei sedimenti recenti nell'alto Tirreno-Mar Ligure (bacino compreso tra La Spezia e Livorno): dati granulometrici, mineralogici, chimici. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., mem. Serie A* 99: 109-151.
- Meinesz O., Lefevre J.R., Aster J.M., 1991. Impact of coastal development on the infralittoral zone along the south-eastern Mediterranean shore of continental France. *Mar. Poll. Bull.* 23: 343-347.

- Onorati F., Virno Lamberti C., Pulcini M., Ausili A., Gabellini M., Pellegrini D., 2002. A multidisciplinary investigation of a perturbed area along the Ligurian coast. *Fres. Environ. Bull.* 11: 1-7.
- Pergent G., 1990. Lepidochronological analysis of the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile: a standardized approach. *Aquat. Bot.* 37: 39-54.
- Pergent-Martini C., 1994. Impact d'un rejet d'eaux usées urbaines sur l'herbier à *Posidonia oceanica*, avant et après la mise en service d'une station d'épuration. In: PhD thesis University of Corte, Ege.
- Pergent-Martini C., Pergent G., 2000. Marine phanerogams as a tool in the evaluation of marine trace metal contamination: an example from the Mediterranean. *International J. Environ. Poll.* 13: 126-147.
- Pergent-Martini C., Pergent G., Fernandez C., Ferrat L., 1999. Value and use of *Posidonia oceanica* as a biological indicator. In: Ozhan E. (Ed.), MEDCOAST 99 - EMCS 99 Joint conference, land-ocean interactions: managing coastal ecosystems Antalya, Turkey: 245-262.
- Romeo M., Gnassia-Barelli M., Juhel T., Meinesz A., 1995. Memorization of heavy metals by scales of the seagrass *Posidonia oceanica*, collected in the NW Mediterranean. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 120: 211-218.
- Scerbo R., Magri M., Balocchi L., Mugnai C., Barghigiani C., 2004. Mercurio nei sedimenti marini da Vada a Livorno. *Biol. Mar. Medit.* 11: 526-529.
- Schlacher-Hoenlinger M.A., Schlacher T.A., 1998. Differential accumulation patterns of heavy metals among the dominant macrophytes of a Mediterranean seagrass meadow. *Chemosphere* 37: 1511-1519.
- Szefer P., Alii A.A., Ba-Haroon A.A., Rajeh A.A., Jeldon J., Nabrzyki M., 1999. Distribution and relationships of selected trace metals in molluscs and associated sediments from the Gulf of Aden, Yemen. *Environ. Pollut.* 106: 299-314.
- Taramelli E., Costantini S., Giordano R., Olivieri N., Perdicaro R., 1991. Cadmium in water, sediments and benthic organisms from stretch of coast facing the thermoelectric power plant at Torvaldaliga (Civitavecchia, Rome). *MAP Technical Reports* 52: 15-31.
- Warnau M., Ledent G., Temara A., Bouquegneau J.M., Jangoux M., Dubois P., 1995. Heavy metals in *Posidonia oceanica* and *Paracentrotus lividus* from sea-grass beds of the north-western Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 171: 95-99.

(ms. pres. il 23 settembre 2009; ult. bozze il 25 giugno 2010)