



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale

in **Scienze Ambientali (LM-75)**

curriculum:

Valutazione e gestione dei sistemi ambientali

ordinamento D.M. 270/2004

Tesi di Laurea

**Valutazione preliminare dei flussi di carbonio
all'interno delle praterie di Zostera in Laguna di
Venezia.**

Relatore

Ch. Prof. Adriano Sfriso

Correlatore

Dr. Yari Tomio

Laureando

Federico Cunsolo

Matricola 864978

Anno Accademico

2021 / 2022

Abstract

Le fanerogame marine sono tra i maggiori produttori primari degli ambienti marino-costieri e immagazzinano ogni anno tra le 20 e 101 Tg di carbonio, contribuendo così a sequestrarne il 20% di quello globalmente presente nei sedimenti marini, pur occupandone solamente lo 0.1% della superficie. L'apparato fogliare delle fanerogame si interpone al flusso mareale trattenendo la sostanza organica e il particolato presente in sospensione, favorendone l'accumulo nel sedimento superficiale e incentivando i processi di *carbon burial*. Gli ingenti *input* di carbonio organico e gli elevati tassi di produzione primaria rendono quindi le praterie di fanerogame ecosistemi con un'elevata attività biologica, interessati da intensi flussi di carbonio organico e inorganico. Il presente lavoro si prefigge, in via preliminare, di valutare il loro contributo ai flussi di carbonio lagunare, cercando di quantificare i tassi di produzione/consumo dei principali *pool* (alcalinità, carbonio organico totale, particolato e disciolto). L'attività coinvolge le specie *Zostera marina* e *Zostera noltei*, due delle fanerogame più presenti in Laguna di Venezia. I flussi di carbonio sono stati valutati come variazioni delle concentrazioni delle diverse specie chimiche a seguito di periodi di incubazione (4 ore) mediante l'utilizzo di camere bentiche. Al fine di valutare l'effettivo contributo delle specie si è deciso di confrontare i valori ottenuti all'interno delle praterie con quelli del sedimento non vegetato. La tesi si propone quindi di migliorare la conoscenza delle dinamiche dei flussi di carbonio e il loro ruolo come *carbon sink* in laguna di Venezia, un ambiente caratterizzato da un'elevata variabilità dei parametri abiotici, riempiendo un vuoto presente in letteratura.

Indice

Introduzione 6

Il carbonio inorganico disciolto - DIC	7
La materia organica	8
La materia organica particolata POM e il POC.....	11
La materia organica disciolta DOM e il DOC	12
Il carbonio negli ambienti di transizione.....	14
Le fanerogame marine	15
Struttura della pianta	16
Le fanerogame e il ciclo del carbonio.....	17
Praterie del genere Zostera	19
Praterie del genere Zostera della Laguna di Venezia	20

Materiali e metodi22

Sito di campionamento	22
Disegno sperimentale	23
Campionamento.....	27
Campionamento alcalinità, carbonio particolato e disciolto.....	27
Campionamento ossigeno disciolto	28
Raccolta della biomassa di fanerogame.....	28
Raccolta dei campioni di sedimento	28
Campionamento fitoplancton e microfitobenthos	29
Caratterizzazione del sito di studio	29
Analisi in laboratorio	30
Alcalinità.....	30
Carbonio organico particolato (POC)	31
Carbonio organico disciolto (DOC).....	32
Ossigeno disciolto	32
Analisi delle biomasse di fanerogame.....	33
Analisi per la caratterizzazione della stazione di campionamento	33
Granulometria e densità del sedimento.....	33
Contenuto di carbonio del sedimento.....	34
Analisi del fitoplancton e microfitobenthos	34
Determinazione della salinità	35
Fosforo Reattivo	35

Nitriti e Nitrati	36
Ione ammonio	36
Silicati	36
Determinazione di clorofilla- <i>a</i> e feopigmenti.....	36
Determinazione del particolato sospeso (TSS).....	37
Determinazione del fosforo nel sedimento.....	37
Risultati	39
Caratterizzazione della stazione	39
Parametri generali e nutrienti.....	39
Granulometria e fosforo nel sedimento.....	40
Fitoplancton e fitobenthos	41
Carbon stock nel sedimento.....	43
Produzione primaria e contenuto di carbonio.....	44
Carbonio inorganico	47
Carbonio organico.....	50
Discussione	52
Stazione di campionamento	52
Flussi netti di DIC	53
Flussi netti di DOC.....	54
Flussi netti di POC	58
Fitoplancton e microfitobenthos	59
Carbon stock e CO ₂ uptake della stazione	61
Conclusioni	62
Bibliografia	63

Introduzione

La materia e l'energia sono scambiati e riciclati nella superficie della Terra attraverso complessi processi geologici, biologici e chimici definiti cicli biogeochimici. Questi fenomeni spaziano dal dominio cellulare o sub-cellulare a sistemi più ampi come gli ecosistemi oceanici e avvengono dai pochi millisecondi di una reazione chimica agli eoni dei processi diagenetici (Hedges, 1992). Di particolare rilevanza per la biosfera è il ciclo del carbonio (Figura 1), in quanto la CO₂ presente in atmosfera influenza il sistema climatico, determinandone la temperatura e condizionando la vita degli organismi all'interno degli ecosistemi. Il carbonio inoltre è un costituente principale della vita stessa, essendo tutte le biomolecole che compongono la materia vivente contraddistinte da uno scheletro carbonioso.

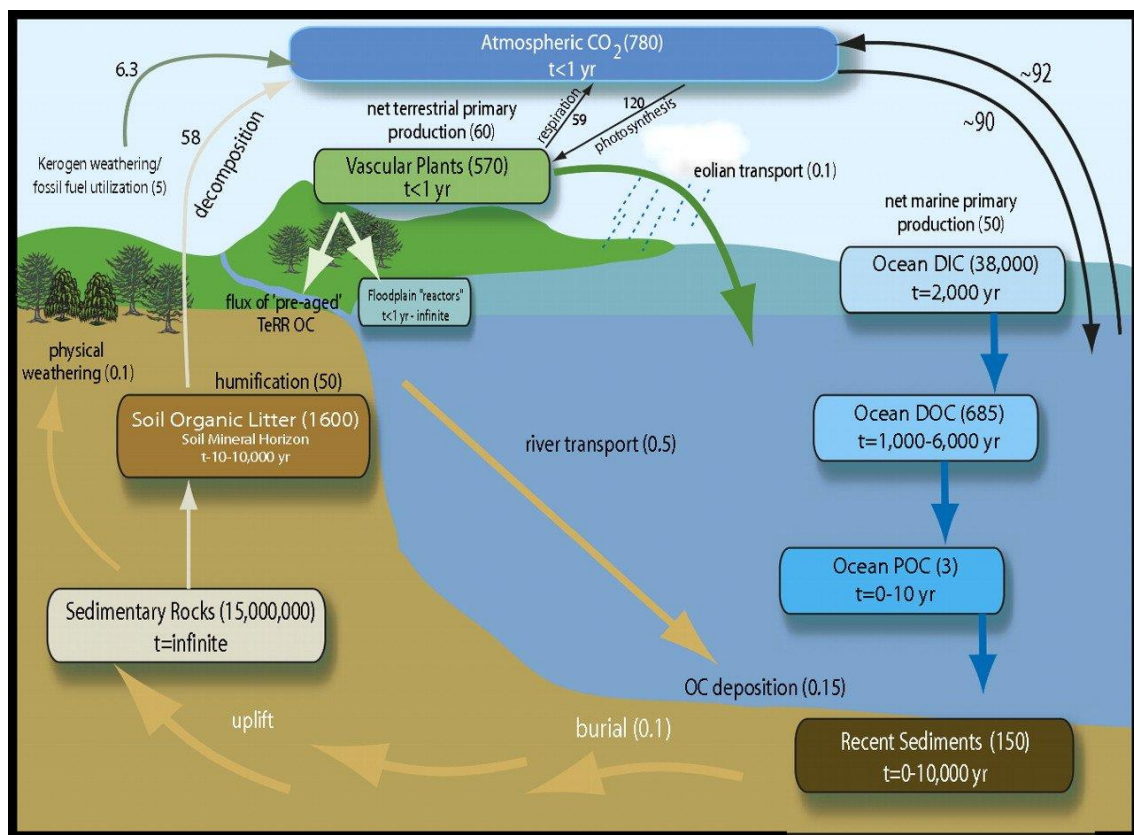


Figura 1. Il ciclo del carbonio globale. Le unità di misura sono Pg C o Pg C all'anno (Bianchi, 2011).

Il ciclo del carbonio globale è costituito da flussi di carbonio scambiati tra quattro principali *reservoir*: l'atmosfera, gli oceani, la litosfera e la biosfera (Houghton, 2005). Ognuno rappresenta uno *stock* costituito da differenti composti di carbonio organico e inorganico che interagiscono tra loro in processi di produzione, consumo, trasformazione e trasporto spesso mediati dagli organismi. Tra questi serbatoi la litosfera è considerata naturalmente la meno attiva poiché i suoi fenomeni avvengono ad una scala temporale molto ampia rispetto agli altri comparti. Tuttavia, gli interventi antropici di prelievo e consumo dei combustibili fossili come primaria fonte di energia ed il conseguente rilascio in atmosfera di gas carboniosi climalteranti ha modificato questo paradigma, trasformando la litosfera da *stock* di carbonio stabile a importante fonte di carbonio in atmosfera, con le conseguenze al sistema climatico ormai note. Negli ambienti acquatici si possono raggruppare principalmente tre forme di carbonio: il DIC composto da varie specie differenti di carbonio inorganico disciolto e il carbonio costituente la materia organica, che può essere anch'esso disciolto in acqua (definito DOC) o presente in forma particolata (definito POC (Fennel et al., 2019)).

Il carbonio inorganico disciolto - DIC

Negli ambienti marini il carbonio inorganico disciolto in acqua (*Dissolved Inorganic Carbon* – DIC), rappresenta il maggiore *reservoir* con circa 38 000 Pg di C (Olson et al., 1985; Hansell et al. 2001). Il DIC comprende principalmente tre specie di carbonio disciolto: il biossido di carbonio (CO_2), lo ione bicarbonato (HCO_3^-) e lo ione carbonato (CO_3^{2-}), che sono in equilibrio dinamico tra loro secondo le relazioni espresse da Millero (2007). Il DIC è legato ad altri *pool* di carbonio attraverso molteplici processi, tra i quali lo scambio di CO_2 atmosferica e la formazione/dissoluzione dei carbonati presenti nei sedimenti e nei gusci degli organismi calcarei. Questi flussi sono spesso mediati dagli organismi, che trasformano il carbonio attraverso i processi metabolici aggregandolo in composti differenti e trasferendolo orizzontalmente nello spazio e verticalmente nelle reti trofiche. Uno dei principali processi biologici responsabili di questi scambi avviene ad opera degli organismi autotrofi che attraverso la fotosintesi organicano il biossido di carbonio in biomassa vegetale, garantendo il trasferimento dell'energia ricavata dalla radiazione solare all'interno degli ecosistemi, supportandoli dal livello trofico più basso. L'assorbimento di CO_2 da parte dei produttori primari

marini rappresenta un contributo chiave nel ciclo del carbonio, infatti al netto del consumo dato dalla respirazione, che rilascia in acqua parte del carbonio assorbito, globalmente vengono prodotti ogni anno circa 30-60 Pg C di biomassa vegetale, disponibili direttamente negli ecosistemi (Duarte and Cebrián, 1996). La fotosintesi collega quindi direttamente i *pool* di carbonio inorganico e organico originando diverse tipologie di materia organica.

La materia organica

La materia organica (*Organic Matter* - OM) costituisce uno dei più grandi serbatoi di composti carboniosi nella Terra, con un totale di circa 3285 Pg di carbonio di cui 1600 Pg contenuti nei suoli, 1000 Pg nei sedimenti e 685 Pg negli oceani (Hedges et al., 1992; Bianchi et al., 2011). La materia organica può avere origine dagli ecosistemi naturali, oppure essere il risultato di processi antropici. Nel primo caso è formata dalla degradazione e decomposizione della biomassa degli organismi a seguito di numerosi processi naturali biologici e fisici che coinvolgono l'idrosfera, la geosfera e la biosfera (Sillanpää, 2014). Nel secondo caso, invece, viene introdotta nell'ambiente da numerose attività umane come prodotto di scarto quali reflui urbani, rifiuti, fertilizzanti o attraverso la degradazione delle microplastiche (Romera-Castillo et al., 2018). Negli ambienti acquatici la materia organica è composta da un miscuglio eterogeneo di particelle e molecole aventi differenti proprietà chimiche e fisiche (Baldock et al., 2004) e appartenenti a varie classi di composti diversi come polisaccaridi, aminoacidi, sostanze umiche, lignina, cellulosa, tannini, composti aromatici (Artifon et al., 2019; Leenheer et al., 2003; Volkman and Tanoue, 2002). L'origine della materia organica è molto diversificata e può avvenire *in situ* oppure distante dal sistema in esame. Si distingue quindi la materia organica *autoctona* da quella *alloctona*, in maniera non dissimile da quanto avviene per gli organismi. La materia organica autoctona è generata all'interno del corpo d'acqua di riferimento, dai processi che coinvolgono il biota presente (alghe, batteri, macrofite, plankton), quella alloctona deriva invece da fonti esterne che possono includere materiale di origine terrestre (piante vascolari, foglie, radici, essudati dai suoli) o anche atmosferica, come le polveri trasportate dal vento (Derrien et al., 2019). Negli oceani, ad esempio, è preponderante la materia organica autoctona, generata per la maggior parte dal

fitoplancton marino (Wagner et al, 2020; Mostofa et al., 2013). Se si considerano invece gli ambienti costieri o estuarini, le fonti alloctone rivestono una maggiore importanza, per la loro prossimità al sistema (Tan, 2003) e ad alcuni ecosistemi particolarmente produttivi come mangrovie, barene e praterie di fanerogame marine (Junk et al., 1989; Bauer and Bianchi, 2011; Canuel and Hardison, 2016). Anche se realmente formata da un *continuum* di classi dimensionali diverse (Verdugo et al, 2004; Orellana and Leck, 2015), la materia organica viene operativamente distinta in disciolta (*Dissolved Organic Matter* – DOM) e particolata (*Particulate Organic Matter* – POM). La frazione particolata è la parte trattenuta in seguito alla filtrazione di un campione di acqua con un filtro di porosità variabile da 0.2 a 1 μm , mentre la parte è invece quella risultante non trattenuta. In figura 2 è possibile osservare una rappresentazione schematica dei range dimensionali di alcuni gruppi di organismi o molecole e la loro appartenenza alla POM o DOM. La porosità del filtro può quindi in alcuni casi influenzare questa classificazione, includendo o meno alcune di queste componenti nelle due frazioni.

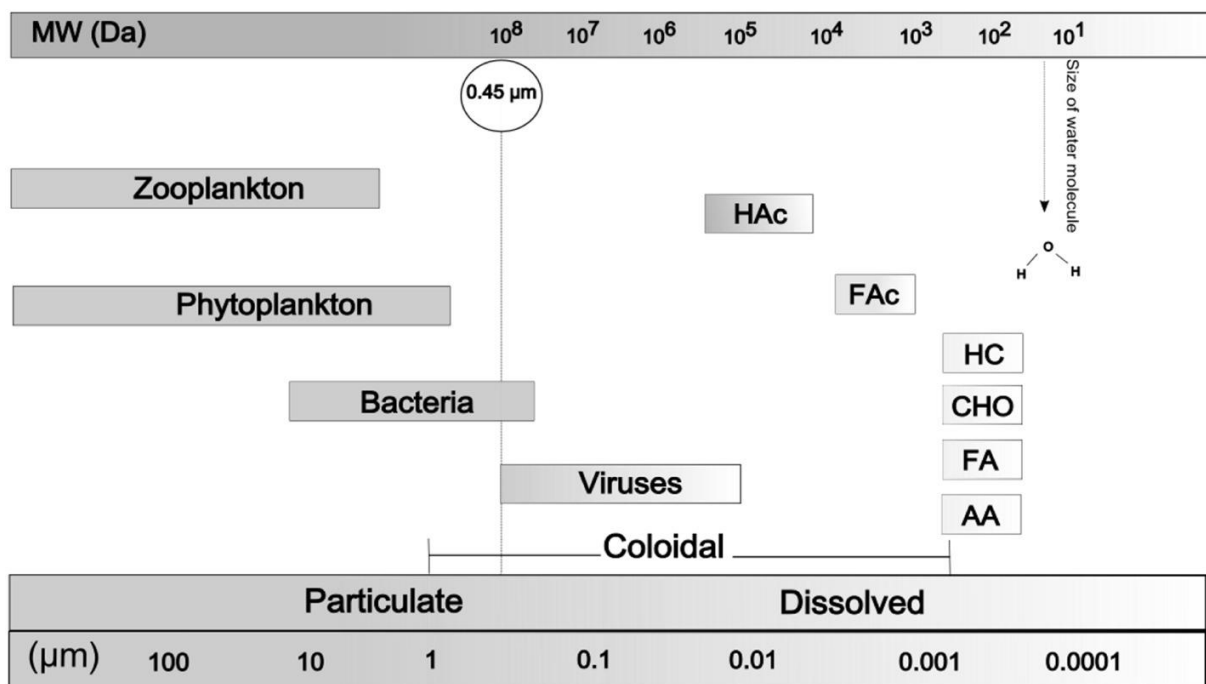


Figura 2: Distribuzione di grandezza (μm) e massa (Da) di alcuni organismi e molecole nei sistemi acquatici. MW: peso molecolare (Da), HAc: acidi umici, FAc: acidi fulvici, HC: idrocarburi, CHO: carboidrati, FA: acidi grassi, AA amminoacidi (Artifon et al., 2019).

Importanti processi biogeochimici come il rilascio della CO₂ in atmosfera o il *carbon storage* sono influenzati dalla materia organica, rendendola una componente chiave del ciclo locale e globale del carbonio (Tranvik et al., 2009). Anche a livello ecologico assume un ruolo rilevante, sostenendo numerose comunità di microrganismi nei suoli e nelle reti trofiche acquatiche e fornendo energia diretta sotto forma di carbonio e azoto che viene utilizzata nel mantenimento del *microbial loop* (Azam et al., 1983). In molti ambienti acquatici infatti la DOM viene incorporata nella biomassa batterica che successivamente viene consumata dai protisti eterotrofi ed altri organismi microzooplanktonici, rendendola nuovamente disponibile per i livelli trofici superiori (Azam et al., 1994). Il processamento della materia organica dai microrganismi può inoltre portare ad un successivo rilascio di una parte di questa nelle acque oceaniche in forma recalcitrante, favorendone l'accumulo nelle acque profonde dove può permanere per millenni (Jiao et al., 2010; Ogawa et al. 2001).

La materia organica può essere studiata utilizzando due approcci differenti: il primo è basato sulla determinazione della *bulk concentration* dei principali elementi chimici che la compongono, tramite analizzatori elementari, la seconda prevede invece la caratterizzazione molecolare dei composti chimici che la costituiscono (Derrien et al., 2019; Chester, 2009). Seguendo il primo approccio le dinamiche della materia organica si possono ricostruire attraverso il suo contenuto di carbonio, facendo quindi riferimento al carbonio organico particolato (*Particulate Organic Carbon – POC*) e al carbonio organico disciolto (*Dissolved Organic Carbon – DOC*). La somma di questi due contributi corrisponde al carbonio organico totale (*Total Organic Carbon – TOC*). Nella Figura 3 è possibile osservare un diagramma di Venn che riassume i vari *pool* della materia organica presenti nelle acque naturali. Si possono inoltre notare altre componenti della materia organica, identificabili solamente se si utilizza il secondo approccio di analisi: si ritrovano quindi altri elementi in forma organica disciolta come l'azoto o il fosforo (*Dissolved Organic Nitrogen – DON*, *Dissolved Organic Phosphorus – DOP*), oppure altri composti di origine prevalentemente terrestre come gli acidi umici, fulvici e l'umina.

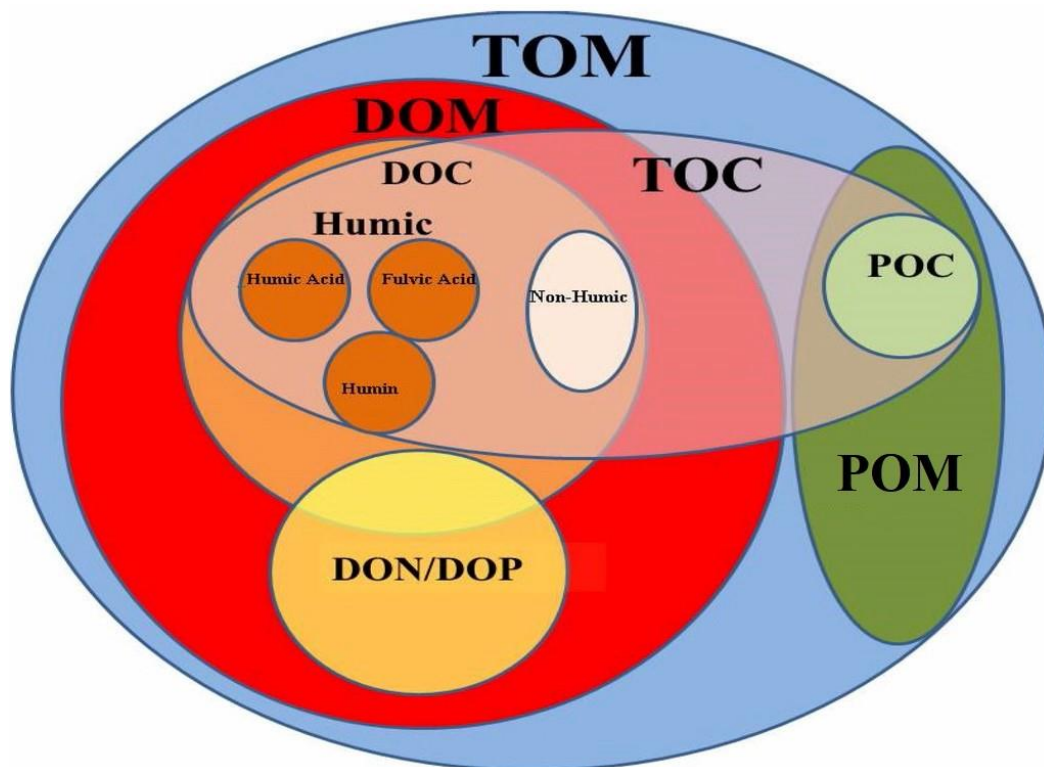


Figura 3: Diagramma di Venn rappresentante i vari pool di materia organica presenti nelle acque naturali. Materia organica totale (TOM), carbonio organico totale (TOC), materia organica particolata (POM), carbonio organico particellato (POC), azoto organico disciolto (DON), fosforo organico disciolto (DOP). Adattato da Pagano et al., 2014.

La materia organica particolata POM e il POC

Anche se rappresenta circa il 5% del TOC delle acque marine, il POC riveste un ruolo cruciale nel ciclo del carbonio (Chester, 2009; Prentice et al., 2001) ed è la via principale in cui, attraverso lo sprofondamento gravitativo, il carbonio organico prodotto dal fitoplancton viene trasportato dalle acque superficiali a quelle profonde, come componente chiave della pompa biologica (Eppley and Peterson, 1979; Le Moigne, 2019). La materia organica particolata è presente in sospensione nella colonna d'acqua o si accumula nei sedimenti superficiali ed è formata da una combinazione di materiale di detrito e vivente, che include batteri, pellet fecali e cellule fitozooplanktoniche morte (Harmelin-Vivien et al., 2008). In ambienti costieri la POM è formata da una parte autoctona e da una parte alloctona (Berto et al., 2013). La POM alloctona consiste in materia organica generata dagli ambienti continentali e trasportata dai fiumi o come *run-off* da ambienti terrestri ed è composta da suolo, lettiera o fitoplancton dulciacquicolo. La POM autoctona si origina invece *in situ* e include la materia organica proveniente dai produttori pelagici e bentonici come

macrofite, microfitobenthos e fitoplancton (Cresson et al., 2012; Berto et al., 2013). La POM è un importante veicolo di trasporto, dispersione e redistribuzione di molti elementi chimici negli ambienti acquatici (Turnewitsch et al., 2007).

La materia organica disciolta DOM e il DOC

Il DOC rappresenta il principale *reservoir* di carbonio organico negli oceani (660 Pg; 95% del TOC), un contributo quasi pari alla CO₂ presente in atmosfera (Hansell and Carlson, 1998; Hansell et al, 2009). Ne esistono due classi principali: il DOC *labile*, che viene consumato rapidamente dai microrganismi eterotrofi e il DOC *recalcitrante*, che è più resistente alla degradazione e costituisce la riserva vera e propria accumulata nelle acque profonde (Hansell, 2013). La DOM è formata da diverse migliaia di composti chimici (Hertkorn et al., 2013) ma soltanto una piccola frazione (circa il 20%) della sua costituente labile è stata chimicamente caratterizzata: si tratta di lipidi, aminoacidi, composti organici alogenati e organosolfurei e inquinanti organici antropici. La materia organica disciolta è prodotta principalmente dal fitoplancton attraverso il rilascio extracellulare diretto o per esocitosi e il DOC essudato può superare il 20% della produzione primaria netta (Hansell and Carlson, 2001). È stato inoltre osservato il rilascio di costituenti cellulari nelle acque circostanti in seguito alla morte o senescenza di cellule microalgali o macrofittiche (Maie et al., 2006) come risultato di infezioni virali che provocano lisi cellulare dei batteri (Middelboe and Lyck, 2002; Suttle, 2005), oppure dalla rottura fisica delle cellule a causa del *grazing* del fitoplancton da parte dello zooplankton ("*sloppy feeding*"), rilevante soprattutto nelle acque superficiali (Wagner et al., 2020).

Gli input alloctoni provenienti dai fiumi e autoctoni derivanti dagli organismi presenti in loco determinano la materia organica presente nell'ecosistema, subendo diversi processi di trasporto, degradazione e accumulo. I risultanti DOM e POM rappresentano *pool* di carbonio molto dinamici, che interagiscono tra loro in molteplici processi biologici e fisico-chimici che interessano la rete trofica presente e sono influenzati dalle condizioni ambientali del sistema in esame. Nello schema proposto in Figura 4 è possibile osservare le dinamiche tra DOM e POM negli ambienti acquatici.

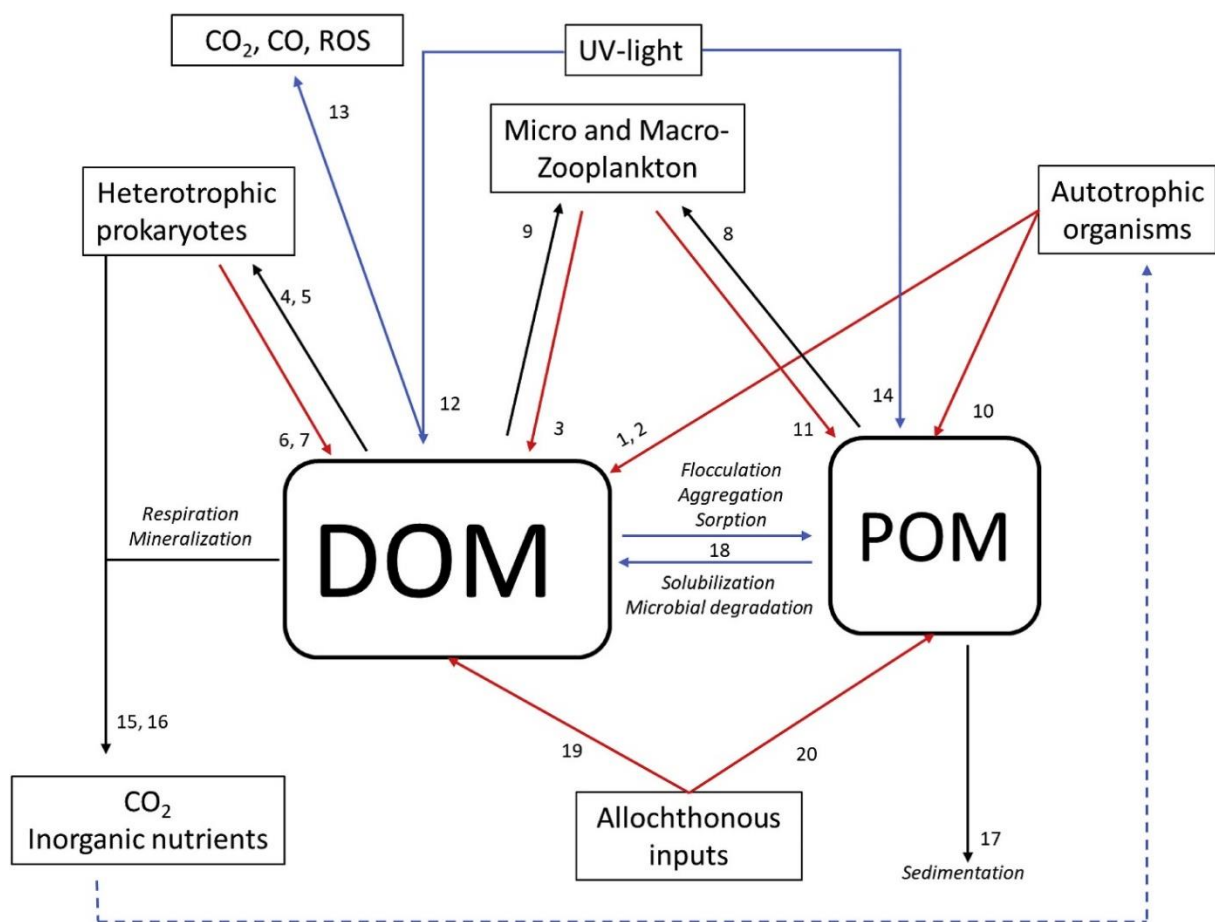


Figura 4: Schema rappresentante i processi (source, sinks e trasformazioni) che coinvolgono DOM e POM negli ambienti acquatici. Freccie rosse: source; freccie nere: sink; freccie blu: trasformazioni. La linea tratteggiata rappresenta il percorso dei nutrienti inorganici riciclati che ritornano nel ciclo (Derrien et al., 2019).

Organismi micro e macro-zooplanktonici, ad esempio, processano la materia organica attraverso l'utilizzo, la disgregazione e la digestione della POM. I batteri eterotrofi possono promuovere trasformazioni bidirezionali tra la frazione disciolta e particolata attraverso fenomeni di aggregazione o dissoluzione delle particelle. Il consumo di DOM da parte dei microrganismi attraverso la respirazione porta inoltre alla formazione di CO₂ e alla rimineralizzazione dei nutrienti, che possono nuovamente essere assorbiti dai produttori primari. Altri fenomeni come la flocculazione, l'adsorbimento, la fotodegradazione possono anch'essi intervenire nell'alterazione della materia organica (He et al., 2016).

Il carbonio negli ambienti di transizione

Il ciclo del carbonio globale è stato storicamente concettualizzato immaginando due grandi serbatoi, collegati da un terzo, l'atmosfera: gli oceani e le zone terrestri (Cole et al., 2007). Secondo questa visione il carbonio proveniente dalle zone terrestri e trasportato dai fiumi nel mare è stato descritto utilizzando il modello “river pipeline” proposto da Sarmiento e Sundquist (1992), che prevede un semplice trasferimento passivo di carbonio tra i due *pool*, trascurando il grande numero di perdite e trasformazioni che avvengono durante il percorso e ignorando il ruolo degli ecosistemi estuarini (Cole et al., 2007; Regnier et al, 2022). Questo approccio riduzionistico è tutt'ora utilizzato dall'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (Regnier et al, 2022; Change, 2013), anche se gli ambienti costieri di transizione sono stati riconosciuti come componente rilevante del ciclo del carbonio (Bauer et al., 2013; Regnier et al., 2013). Nella figura 5 è possibile osservare uno schema che riassume i flussi di carbonio organico e inorganico all'interno delle zone costiere di transizione.

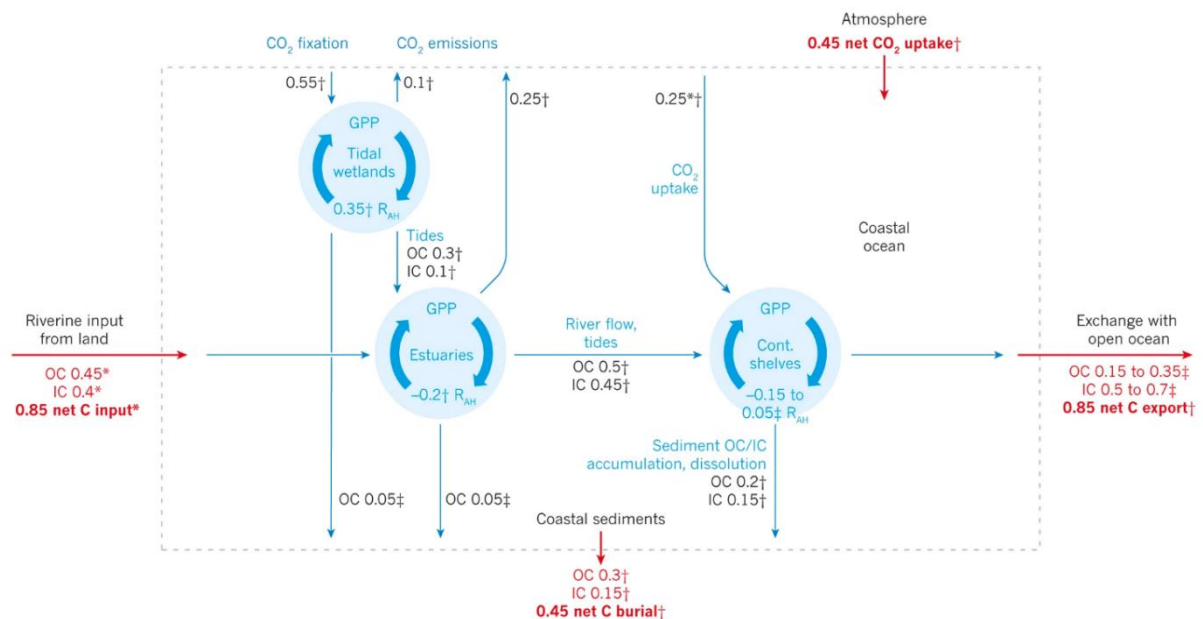


Figura 5. Flussi all'interno di diversi sub-sistemi delle zone costiere. I valori sono espressi in Pg C anno⁻¹ (1Pg = 10¹⁵g) (Bauer et al., 2013).

Gli ambienti di transizione costieri rappresentano una varietà di ecosistemi differenti e includono, tra gli altri, le acque costiere, le lagune, gli stagni salati, le zone umide tidali, gli estuari e i delta. Caratterizzati da influenze sia marine che terrestri, gli

ambienti di transizione manifestano condizioni fisico-chimiche intermedie, formando spesso un gradiente abiotico e biotico tra i due diversi membri. L'ingente input di materia organica proveniente dagli ecosistemi terrestri e la sua degradazione a seguito della respirazione degli organismi, rende la maggior parte di questi ecosistemi eterotrofi, generando un eccesso di CO₂ (*source*), che viene rilasciato in atmosfera (Smith and Hollibaugh, 1993; Mackenzie and Andersson, 2004). Alcuni di questi agiscono invece da *carbon sink*. Infatti, la quantità di carbonio fissata dalla fotosintesi eccede quella remineralizzata dalla respirazione, risultando in un ecosistema autotrofo netto. In questo contesto, le praterie di fanerogame marine, le mangrovie e le barene sono i più importanti ecosistemi di transizione autotrofi, con un *surplus* di carbonio di circa il 40% della loro produzione primaria netta (NPP) che viene esportato in ecosistemi vicini o accumulato nei sedimenti (Duarte, 2017). La spiccata capacità di sequestrare e trattenere grandi quantità di carbonio nei sedimenti anche per millenni (Macreadie et al., 2012) ha incentivato l'interesse e lo sviluppo di strategie di mitigazione delle emissioni di CO₂ in atmosfera mirate alla conservazione e la *restoration* di questi ecosistemi (Fourqurean et al., 2012; Wylie et al., 2016). In quest'ottica, il carbonio sequestrato dagli oceani e dagli ecosistemi vegetati costieri è stato definito *Blue Carbon* (Nellemann and Corcoran, 2009; Macreadie et al., 2019).

Le fanerogame marine

Le fanerogame sono un gruppo di Angiosperme acquatiche (Phylum Tracheophyta) che abitano gli ambienti marini, formando vaste praterie sommerse (Hartog and Kuo, 2007; Short et al., 2007). A questo gruppo appartengono circa 60 specie di piante monocotiledoni, tutte appartenenti all'ordine delle Alismatales (Angiosperm Phylogeny Group et al., 2016). Le varie famiglie non sono necessariamente legate fra loro, infatti le fanerogame formano un gruppo ecologico, non strettamente tassonomico (Hartog and Kuo, 2007). Evolute nel tardo Cretaceo a partire da piante a fiore monocotiledoni tra 70-100 milioni di anni fa, le fanerogame hanno sviluppato adattamenti ecologici, fisiologici e morfologici alla vita completamente sommersa (Les et al., 1997). Queste caratteristiche hanno portato ad una colonizzazione di range latitudinali molto più ampi rispetto ad altri habitat marini come le mangrovie o le barriere coralline (Orth et al., 2006). Le fanerogame sono diffuse lungo le coste di tutti

i continenti ad eccezione dell'Antartide e sono caratteristiche del piano infralitorale, estendendosi fino a una profondità di 50 m, in relazione alla trasparenza dell'acqua. La disponibilità di luce svolge infatti un ruolo rilevante nel determinare la densità, la produttività e la distribuzione delle praterie (Hemminga and Duarte, 2000).

Struttura della pianta

Le fanerogame sono piante erbacee e possiedono organi e tessuti simili alle altre piante a fiore (Angiosperme). La loro struttura vegetativa è contraddistinta da radici, fusti e foglie e questo le differenzia dalle Tallofite che non possiedono tessuti differenziati. Le radici si sviluppano dalla base dei rizomi all'interno del sedimento e hanno due funzioni principali: sostengono la pianta aggrappandosi al substrato e assorbono i nutrienti necessari alla crescita. Le radici creano inoltre un microambiente favorevole al sostentamento di comunità batteriche e di numerosi altri microrganismi (Jensen et al., 2007; Tarquinio et al., 2019). Nelle fanerogame il fusto è sotterraneo ed è quindi definito rizoma. Il rizoma ha una forma cilindrica o a volte lateralmente compressa, può essere erbaceo o lignificato; si trova normalmente inserito nel substrato o in alcuni casi aderente alla superficie e ha uno sviluppo monopodiale o simpodiale. Le funzioni principali sono il supporto meccanico, l'ancoraggio al sedimento e la riserva di nutrienti. I rizomi sono responsabili della crescita vegetativa delle fanerogame: dai nodi presenti vengono emesse le radici verso il basso e i fasci fogliari verso l'alto. La propagazione dei rizomi ha carattere modulare e si sviluppa generando da una o più estremità un nuovo segmento (internodo) che determina l'avanzamento della prateria nel sedimento, aumentando la sua copertura e colonizzando lo spazio circostante. In alcune specie come *Zostera marina* Linnaeus, (1753) o *Zostera noltei* Hornemann (1832), lo sviluppo procede da una sola estremità del rizoma, in altre come *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson (1870) i rizomi non muoiono dalla parte opposta a quella in cui avviene l'accrescimento e formano una rete densa e compatta che si estende fino a una trentina di centimetri di profondità (Sfriso, 2010). Le foglie hanno una forma nastriforme e si originano dai nodi o dal meristema basale posto all'apice dei rizomi, sono percorse da tre o più nervature longitudinali che sono interconnesse con altre trasversali, poste ad intervalli regolari. Le foglie sono raggruppate in fasci composti da un numero variabile di foglie di età diverse. Ogni

fascio fogliare è racchiuso da una guaina protettiva che si origina anch'essa dal rizoma e protegge le foglie più giovani.

Le fanerogame e il ciclo del carbonio

Le praterie di fanerogame marine sono considerate tra le comunità autotrofe più produttive del pianeta (Duarte and Chiscano, 1999), occupano circa lo 0.15% della superficie oceanica e hanno una produzione primaria netta di 490 Tg C all'anno (Duarte and Cebrian, 1996). Solamente dalla NPP non si è però in grado di ricavare appropriate conoscenze riguardo il ruolo ecologico di queste piante, o del loro funzionamento all'interno del ciclo del carbonio (Duarte and Cebrian, 1996). Per questi fini risulta più informativo indagare sul destino ambientale che la biomassa prodotta ricopre negli ecosistemi. Negli ecosistemi costieri esistono principalmente quattro possibili processi a cui può andare incontro la biomassa prodotta (Figura 6): può essere consumata dal *grazing* degli erbivori o detritivori; può essere ossidata dalla respirazione dei microrganismi e riconvertita a biossido di carbonio, remineralizzando i nutrienti inorganici; può essere accumulata all'interno dall'ecosistema stesso e sepolta nei sedimenti; oppure può essere esportata in altri ecosistemi.

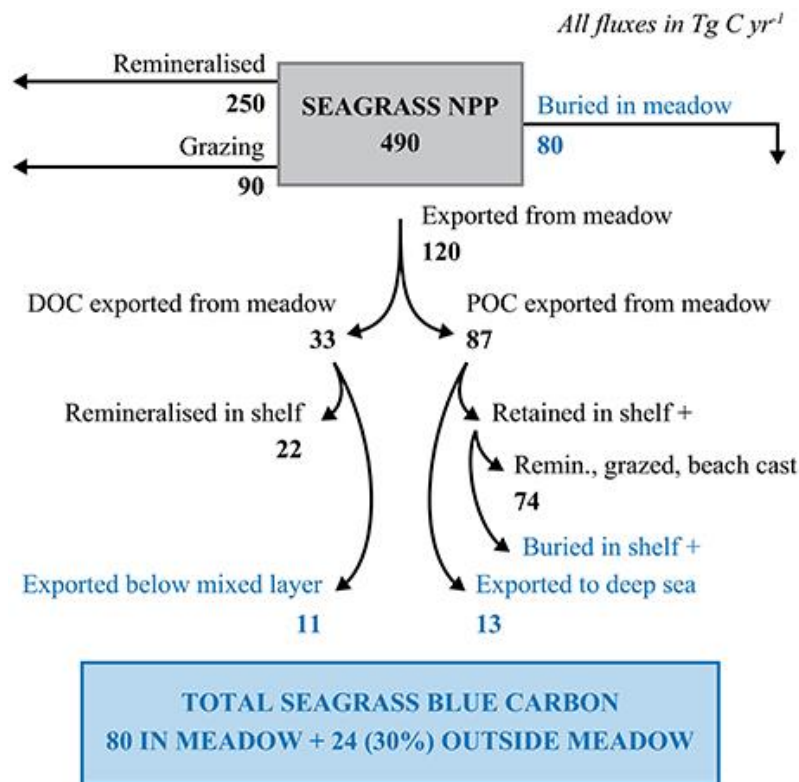


Figura 6. Schema rappresentante il destino ambientale della biomassa prodotta dalle praterie di fanerogame marine (Krause-Jensen and Duarte, 2017).

Quasi il 70% della biomassa prodotta viene riciclata all'interno dell'ecosistema dal *grazing* o dalla decomposizione, alimentando le comunità locali e trasferendo energia ai livelli successivi della rete trofica (Duarte and Cebrian, 1996). Parte della restante frazione viene accumulata nei sedimenti. Le fanerogame, infatti, hanno una grande capacità di stoccare carbonio nel sedimento, con un tasso di accumulo fino a 35 volte più rapido di quello delle foreste tropicali (McLeod et al., 2011). L'apparato radicale che si sviluppa decine di centimetri all'interno del sedimento può arrivare al 50% della produzione (Duarte et al., 1998) ed è uno dei fattori che spiegano gli alti tassi di *carbon burial*, insieme alla difficoltà degli organismi di creare delle condizioni favorevoli per la decomposizione dovute al basso contenuto di nutrienti nei tessuti delle fanerogame e alla bassa concentrazione di ossigeno presente nel sedimento (Duarte, 1990; 2005). Globalmente la stima del carbonio accumulato dalle fanerogame va dai 4.2 ai 8.4 Pg di carbonio (Fourqurean et al., 2012). Come negli ecosistemi forestali, anche nei sistemi costieri vegetati una parte significativa della biomassa viene esportata in altri ecosistemi (Duarte, 2017): per le fanerogame marine la stima è circa del 24.3% (Duarte

and Cebrian, 1996). Tra i possibili destini possiamo trovare l'accumulo di carbonio proveniente dalle fanerogame in sedimenti nudi adiacenti alla prateria (Kennedy et al., 2010), oppure il trasporto e la deposizione nelle spiagge. Tali accumuli a livello delle spiagge (*banquettes*) svolgono un ruolo rilevante e possono interessare biomasse eccezionalmente elevate, come nel caso di *Posidonia oceanica* nelle spiagge di Tabarca (Spagna) dove si è arrivati a 500 kg/m (Mateo et al., 2003). Le *banquettes* oltre ad avere un ruolo strutturale e protettivo rispetto alle mareggiate, alimentano le reti trofiche terrestri fornendo nutrienti e carbonio utilizzabile, in primo luogo, dagli artropodi (Mellbrand et al., 2011). La maggior parte del carbonio esportato fuori dalle praterie di fanerogame (70%) viene rilasciato come POC che può essere accumulato negli ecosistemi vicini attraverso i processi appena descritti o può essere trasportato e accumulato nelle piattaforme continentali o nell'oceano profondo. Assumendo un destino simile al POC derivante dalle macroalghe, Krause-Jensen e Duarte (2016; 2017) ipotizzano una stima del 15% per quest'ultimo processo, corrispondente a 13 Tg C all'anno. L'altra parte del carbonio esportato, che corrisponde a 33 Tg C all'anno, è costituita da DOC (Barrón et al., 2014). Assumendo come in precedenza la similitudine con le macroalghe, Krause-Jensen e Duarte (2016; 2017) affermano che 2/3 del DOC viene remineralizzato nella zona fotica, ossidandosi a biossido di carbonio e 1/3 rimanente possa essere esportato nell'oceano profondo, equivalente a 11 Tg di carbonio all'anno. Globalmente quindi si può affermare, con una stima indicativa, che il *Blue Carbon* accumulato dalle fanerogame è di circa 104 Tg C all'anno (Krause-Jensen and Duarte, 2017).

Praterie del genere *Zostera*

I primi studi riguardanti le praterie di fanerogame marine, tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento, interessarono il genere *Zostera* ed in particolare *Z. marina*. La vicinanza di questo genere di piante alle aree urbanizzate e ai centri di ricerca americani, europei ed asiatici ne ha poi incoraggiato l'interesse scientifico fino a oggi (Moore et al., 2007). Le fanerogame del genere *Zostera* sono le specie più diffuse nella fascia climatica temperata settentrionale, a differenza del genere *Posidonia*, dominante nella regione temperata meridionale (Short et al., 2001). Nella figura 7 è

possibile osservare la distribuzione mondiale delle praterie del genere *Zostera* e *Z. marina*.

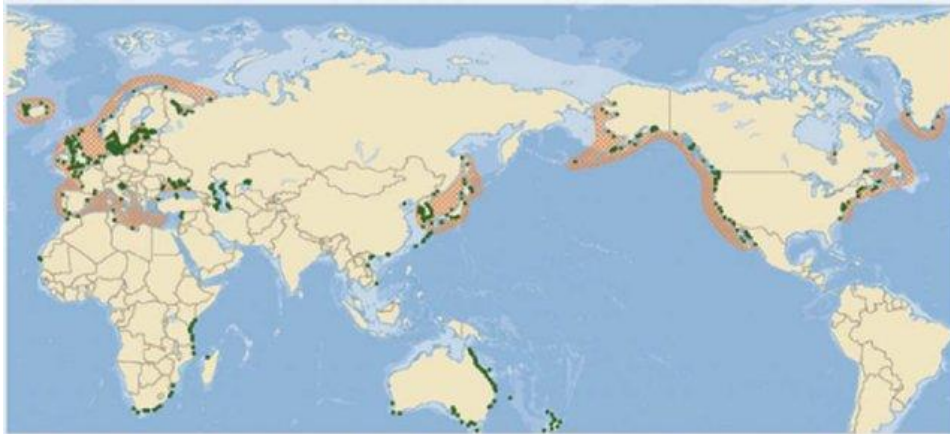


Figura 7. Distribuzione globale delle praterie del genere *Zostera*. I punti indicano le segnalazioni riportate in letteratura, le zone arancioni l'areale di *Z. marina* (Green and Short, 2003).

Zostera colonizza ambienti costieri intertidali o sub-tidali formando habitat essenziali che supportano comunità biologiche ecologicamente ed economicamente importanti. *Z. marina*, ad esempio, fornisce habitat idoneo per molti crostacei e specie ittiche di interesse commerciale (Beck et al. 2001; Short et al., 2001). La complessa struttura fogliare delle praterie garantisce inoltre un'area di *nursery* per molte specie e fornisce un substrato utile al sostentamento di epifite, invertebrati bentonici ed epibentonici, aumentando così la produttività locale (Heck et al., 2003; Fredette et al., 1990).

Praterie del genere *Zostera* della Laguna di Venezia

La Laguna di Venezia è uno dei più importanti ambienti di transizione del Mediterraneo, con una superficie pari a 549 km² e una profondità media di circa 1.2 m (Sfriso and Facca, 2007). La laguna è connessa al mare Adriatico attraverso tre bocche di porto (Lido-San Nicolò, Malamocco, Chioggia) che permettono il ricambio mareale ogni 12 ore. Dalle bocche di porto si originano tre canali principali, che proseguendo verso la gronda lagunare si riducono di larghezza e profondità, diramandosi progressivamente in una rete di canali secondari e piccoli ghebi che attraversano

bassifondi salmastri, piani tidali e barene. In questa varietà di habitat diversi occupano un ruolo centrale le fanerogame marine che rappresentano uno dei principali produttori primari della Laguna di Venezia. In laguna ne sono presenti 5 specie: *Cymodocea nodosa*, *Ruppia maritima*, *Ruppia cirrhosa*, *Z. marina* e *Z. noltei*. *Z. marina* rappresenta la specie con maggiore copertura ed abita preferenzialmente i bassifondi lagunari caratterizzati da sedimenti fini o medio-fini, formando praterie compatte che possono occupare anche zone parzialmente dissalate (Sfriso, 2010). La sua produzione primaria netta annuale nella laguna è di 545 migliaia di tonnellate (Sfriso et al., 2022). La pianta è caratterizzata da fasci fogliari con 2-7 foglie spesse circa 6-7 mm, leggermente arcuate. In relazione al tipo di ambiente in cui si trova la pianta le foglie possono superare il metro d'altezza, oppure ridursi a 60/70 cm nelle zone intertidali. I rizomi sono lunghi circa 10-15 cm e spessi 3-6 mm e da questi sono emesse delle radici molto sottili. *Zostera noltei* è una pianta molto simile a *Z. marina* ma di dimensioni molto inferiori, con foglie che misurano circa 10-20 cm di altezza e al massimo 2 mm di spessore. Le praterie di questa pianta sono caratterizzate da un'elevata densità di fasci fogliari che mediamente è 6000-7000 germogli per m². Questa specie abita principalmente in bassifondi lagunari e ambienti confinati ai margini delle barene o dei piccoli ghebi. *Z. noltei* preferisce sedimenti fini e poco compatti ma è rinvenibile anche in ambienti in cui la frazione sabbiosa è parzialmente presente, dove a volte è rinvenibile in condizioni simpatriche con la specie *Z. marina* (Sfriso, 2010). In Laguna di Venezia la produzione primaria netta annuale di questa specie è sensibilmente minore: circa 86 migliaia di tonnellate (Sfriso et al., 2022)

Materiali e metodi

Sito di campionamento

La stazione di campionamento scelta è situata in località Cavallino-Treporti, nei pressi dei primi 50 metri del Canale Portosecco (Figura 8). Il canale è largo circa 30 m e si origina dal tratto lagunare di fronte a Sant'Erasmus e prosegue a sud-est all'interno dell'abitato di Treporti per circa 2 km, confluendo poi nel più grande Canale Saccagnana. Quest'ultimo si ricollega poi alla zona lagunare a nord di Cavallino, allargandosi e lasciando spazio a zone barenicole e alle valli da pesca locali. L'area individuata è il tratto antistante la sponda nord-est del Canale, corrispondente alle coordinate geografiche 45°28'3.63"N 12°26'43.22"E. L'area è strettamente influenzata dal regime mareale microtidale della Laguna di Venezia che influenza costantemente la profondità della colonna d'acqua. Nella riva la profondità è mediamente di mezzo metro e aumenta fino a qualche metro al centro del canale, tuttavia, in occasioni di basse maree sostenute parte del fondale può emergere. Nella fascia più interna del canale, dove la profondità dell'acqua è maggiore, è presente la specie *Zostera marina* che forma una prateria stabile e densa estendendosi ampiamente verso l'apertura del canale. La fascia più esterna è invece occupata dalla specie *Zostera noltei*, che inizialmente simpatica con *Z. marina*, ne colonizza poi integralmente l'area, dove la profondità è più bassa e i periodi di completa emersione sono più frequenti.



Figura 8. Stazione di campionamento situata nei pressi di Cavallino Treporti.

Disegno sperimentale

I flussi di carbonio all'interno delle praterie di fanerogame marine sono stati valutati per mezzo di incubazioni *in situ* tramite l'impiego di camere bentiche (Figura 9 a,b). Questo approccio è stato utilizzato dalla fine degli anni 80' da molti autori per calcolare

la produzione primaria e il metabolismo delle comunità di angiosperme acquatiche e macroalghe (Frankignoulle & Bouquegneau, 1987; Dunton & Tomasko, 1994; Gazeau et al., 2005; Apostolaki et al., 2010; Egea et al., 2019). Il metodo consiste nell'impiego di piccoli *enclosure*, solitamente formati da contenitori cilindrici, che vengono fissati *in situ* nel sedimento, includendo una porzione dell'ecosistema che si intende studiare. In questo modo si isolano quindi tutti gli organismi presenti e si impediscono scambi di biomassa, acqua, o gas con l'esterno, mantenendo tuttavia il normale svolgimento dei processi biologici e delle reazioni metaboliche. In questo caso è stato utilizzato il *concept* delle camere bentiche proposte da Barrón et al. (2006) e adattato come segue. La parte strutturale della camera consiste in una cornice di acciaio inox di forma cilindrica, con diametro di base 20 cm e altezza 25 cm, composta da tre cerchi sovrapposti. Questa struttura ha il fine di sostenere un sacchetto di plastica mantenendolo aperto in posizione e permettendone l'inserimento nei primi centimetri di sedimento. Il sacchetto di polietilene (35 cm x 25 cm), trasparente e a tenuta stagna (Hansen et al., 2000), rappresenta la camera bentica vera e propria. La scelta del sacchetto è stata fatta poiché permette il passaggio della luce necessaria alla fotosintesi e la sua flessibilità permette la propagazione della turbolenza dell'acqua esterna anche all'interno della camera (Barrón et al., 2004). Per l'utilizzo il sacchetto viene aperto, inserito all'interno della cornice metallica e ripiegato esternamente al cerchio basale; i due elementi sono agganciati tramite tre *clip* in PETG progettate appositamente e realizzate con una stampante 3D (Artillery Sidewinder X1). Esse, a differenza delle normali mollette tradizionali presenti in commercio, oltre a fermare il sacchetto in posizione permettono un migliore inserimento della camera bentica nel sedimento grazie alla loro forma affusolata e aderente al cerchio (Vedi Figura 9b).

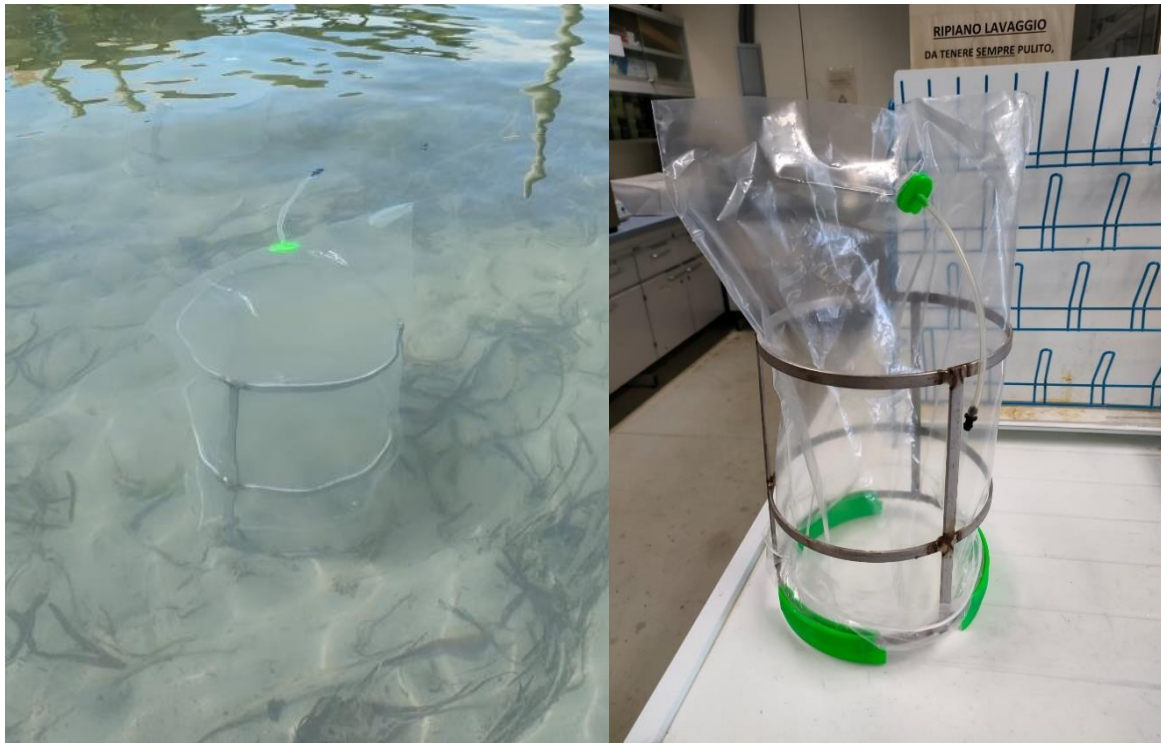


Figura 9. Camere bentiche utilizzate per le incubazioni. A sinistra: camera bentica in posa nel sito di campionamento (a); a destra: dettaglio delle clip e valvola in PETG stampate in 3D (b).

Vicino all'estremità superiore del sacchetto è posta una piccola valvola anch'essa stampata in 3D, che permette l'inserimento di un tubo di plastica per il prelievo dei campioni di acqua direttamente dall'interno della camera, attraverso una siringa da 150 mL, impedendo l'entrata dell'acqua esterna al sistema. Ogni camera bentica può contenere un volume di acqua variabile tra i 15 e 25 litri, in relazione alla profondità di inserimento nel sedimento, alla disposizione del sacchetto e alla quantità di biomassa presente. Il volume delle camere bentiche viene determinato alla fine di ogni incubazione iniettando all'interno 5 mL di una soluzione di fosfato concentrato (0.25 mol l^{-1}) e analizzando un'aliquota di acqua prelevata alcuni minuti dopo (Barrón et al., 2006). Conoscendo la concentrazione iniziale e il volume iniettato, una volta determinata spettrofotometricamente la concentrazione finale, il volume della camera viene calcolato secondo la seguente equazione:

$$\text{Volume (mL)} = \frac{\text{Volume iniettato (mL)} \times \text{concentrazione iniettata (mol l}^{-1}\text{)}}{\text{concentrazione di fosfato} \times \text{fattore di diluizione}}$$

25

Il campione di acqua per la determinazione del volume è stato filtrato con filtri GF/F Whatman in fibra di vetro dalla porosità di 0.7 μm e diametro 47 mm e conservato a -20°C in barattoli da 250 mL in polietilene in attesa della determinazione del fosforo.

L'utilizzo di camere bentiche permette di studiare gli ecosistemi direttamente *in situ*, conservando le condizioni reali presenti in ambiente. A differenza delle condizioni prettamente naturali però, la mancanza di rinnovo dell'acqua all'interno del sistema impone di considerare alcune variabili. Risultano particolarmente importanti il volume della camera e il tempo di incubazione. La durata delle incubazioni è un fattore critico da prendere in considerazione (Olivé et al., 2016) e deve essere scelto in relazione al tipo di attività e alla metodologia di analisi utilizzata. Per quanto riguarda le stime del metabolismo delle comunità di fanerogame si può variare da 20 minuti a 24 ore (Silva et al., 2008; Ouisse et al., 2014; Santos et al., 2004; Barrón et al., 2004). Tempi di poche decine di minuti vengono utilizzati con metodologie che valutano la variazione di diossido di carbonio assorbito dalle piante, attraverso misurazioni in continuo; se si valutano invece le variazioni di ossigeno o carbonio organico disciolto i tempi sono nell'ordine delle ore. L'utilizzo di tempi di incubazione lunghi e volumi piccoli possono portare però a ad un aumento della concentrazione di ossigeno disciolto e pH all'interno della camera, causando delle limitazioni alla stessa attività fotosintetica. Con tempi di incubazione di 5 ore e volume di 5,5 litri per *P. oceanica* sono stati rilevati valori di saturazione di ossigeno da 160 a 180% (Champenois and Borges, 2012). In queste condizioni, l'enzima ribulosio-1,5-bifosfato carbossilasi/ossigenasi fa prevalere la sua attività di ossigenasi (Heber et al., 1992). Ne consegue un'attività di fotorespirazione che consuma ossigeno e rilascia biossido di carbonio, portando ad una sottostima della produzione primaria lorda (Buapet et al., 2013). Inoltre, il consumo di CO₂ può portare il pH a crescere fino a valori di 9 (Beer et al., 2006), portando ad una decrescita lineare del tasso fotosintetico (Invers et al., 1997). Al contrario, un'eccessiva riduzione dei tempi di incubazioni potrebbe portare ad una sottostima dei tassi metabolici dovuta a una variazione troppo bassa dei parametri analizzati. È quindi opportuno scegliere la combinazione di queste variabili che più si adatta alle contingenze presenti.

Il campionamento è stato svolto in una giornata, il 14/04/22. Durante l'uscita sono state utilizzate 9 camere bentiche: 3 sono state posizionate all'interno della prateria di *Zostera marina*, 3 nella prateria di *Zostera noltei* e le ultime 3 sono state posizionate sopra il sedimento non vegetato, ad alcune decine di metri di distanza. Le camere bentiche sono state posizionate manualmente lungo il canale, ad una decina di metri dalla sponda, premendole all'interno del sedimento per circa 10 cm ad una profondità di circa un metro. Durante le operazioni effettuate è stato evitato il più possibile di risospingere il sedimento. Il tempo di incubazione delle camere è stato di circa 4 ore. In ogni camera bentica sono stati effettuati due prelievi dei campioni, uno prima e uno dopo il periodo di incubazione. Tra il posizionamento della camera e il primo prelievo si è atteso 30 minuti per permettere la sedimentazione del materiale risospeso e l'omogenizzazione dell'acqua al suo interno.

Campionamento

Campionamento alcalinità, carbonio particolato e disciolto

Un campione d'acqua prelevato all'interno della camera bentica è stato filtrato con dei filtri GF/F Whatman in fibra di vetro da 0.7 μm di porosità e diametro 25 mm posizionati su un portafiltro Swinnex della Millipore. I filtri erano stati precedentemente messi in muffola per 2 ore a 550°C per la rimozione di eventuali tracce di carbonio organico presenti (Hunter, 2006) e pesati singolarmente. I filtri pieni sono stati poi piegati a metà, avvolti singolarmente con della carta d'alluminio e conservati in congelatore a -20°C in attesa dell'analisi del carbonio organico particolato (POC) e della materia organica sospesa (POM). Il campione d'acqua filtrato è stato suddiviso in varie aliquote: una parte è stata conservata in frigorifero in barattoli da 100 mL in HDPE fino al giorno successivo, quando è stata effettuata l'analisi dell'alcalinità e un'altra in barattoli da 50 mL in vetro refrigerati a -20°C in attesa dell'analisi del carbonio organico disciolto (DOC). I barattoli erano stati precedentemente decontaminati con acido nitrico 1.5M in stufa a 50°C per un'ora e risciacquati abbondantemente con acqua distillata (APAT - IRSA/CNR, 2003).

Campionamento ossigeno disciolto

Per la determinazione dell'ossigeno disciolto all'interno della camera un campione di acqua prelevato è stato filtrato con dei filtri GF/F Whatman in fibra di vetro dalla porosità di 0.7 μm e diametro 47 mm, alloggiati su un portafiltro Swinnex della Millipore. Il campione è stato filtrato direttamente in delle bottiglie in vetro da BOD a volume tarato (circa 100 mL), attraverso l'ausilio di un tubo di plastica, in modo da non far gorgogliare l'acqua. Il campione è stato poi fissato in campo aggiungendo 1 mL di una soluzione di cloruro di manganese e 1 mL di una soluzione di idrossido di sodio e ioduro di potassio (Winkler, 1888). Si forma subito un precipitato bianco (idrato di manganese) che viene disperso scuotendo due volte la bottiglia delicatamente. L'idrato di manganese (Mn^{2+}) viene ossidato velocemente dall'ossigeno presente nel campione a ossidrato (Mn^{4+}), formando un precipitato giallo-marrone. I campioni sono conservati in frigorifero e al buio fino all'arrivo in laboratorio, dove è stata immediatamente eseguita l'analisi.

Raccolta della biomassa di fanerogame

Al termine della raccolta di tutti i campioni la biomassa di fanerogame marine presente all'interno di ogni camera bentica è stata raccolta tramite un carotatore dello stesso diametro della camera (20 cm), facendo attenzione a non danneggiare le foglie e a prelevare tutto l'apparato rizomiale della pianta. Successivamente i campioni sono stati setacciati in campo per eliminare il sedimento intrappolato nelle radici e posti in sacchetti di plastica. I campioni sono stati e conservati in frigo in attesa della determinazione della biomassa fresca e secca (a seguito di liofilizzazione) in laboratorio.

Raccolta dei campioni di sedimento

Per la raccolta dei campioni di sedimento è stato utilizzato un carotatore manuale in PVC di diametro 10 cm. Tre carote di sedimento della profondità di 45 cm sono state estratte e suddivise in intervalli di profondità di 10 cm. Ogni intervallo è stato mescolato con i corrispondenti delle altre due carote, al fine di ottenere un campione omogeneizzato. Per ogni intervallo 2 sub-campioni sono stati posti in provette da 50

mL e conservati in congelatore in attesa dell'analisi della granulometria, densità, umidità, porosità e contenuto di carbonio. La procedura è stata ripetuta per le 3 situazioni considerate: prateria di *Zostera marina*, prateria di *Zostera noltei* e sedimento privo di vegetazione.

Campionamento fitoplancton e microfitobenthos

È stato prelevato da ogni camera bentica un volume di circa 250 mL di acqua non filtrata per l'analisi del fitoplancton, fissato in campo con 15 mL di Reattivo di Lugol e conservato in frigorifero a 4°C in barattoli in polietilene scuri fino al momento dell'analisi. Il campionamento del fitobenthos è estato eseguito facendo una "strisciata" con una provetta da 5 mL nell'interfaccia acqua-sedimento, in maniera tale da raccoglierne solo la parte superiore, approssimativamente il primo centimetro. La procedura è stata ripetuta all'interno della superficie contenuta dalle camere bentiche.

Caratterizzazione del sito di studio

Prima della posa delle camere, sono state eseguite le misure dei principali parametri ambientali presenti in loco ritenuti utili al fine di caratterizzare il sito di campionamento. In un punto del canale rappresentativo delle condizioni dell'area sono stati quindi misurati la temperatura dell'acqua e dell'aria, il contenuto di ossigeno disciolto in acqua con un ossimetro WTW Oxi 3310 (accuratezza $\pm 0.5\%$) il pH e Eh dell'acqua con un pH-metro VWR phenomenal 1100 H (accuratezza pH: ± 0.005 ; accuratezza Eh: 0.3). La luce incidente e diffusa è stata misurata attraverso un sensore di luce incidente Licor LI-190R e un sensore sferico per luce diffusa Licor LI-193 collegati ad un data-logger Licor LI-250A (accuratezza $\pm 0.4\%$). È stato inoltre annotato lo stato della marea presente. Per l'analisi della colonna d'acqua è stato poi prelevato un campione di circa 1 litro, filtrato con una siringa attraverso 3 filtri GF/F Whatman in fibra di vetro dalla porosità di 0.7 μm e diametro 47 mm, alloggiati su un portafiltro Swinnex della Millipore. Sono stati così ottenuti:

- 20 mL di acqua per la determinazione di clorinità e salinità;

- 250 mL di acqua per la determinazione di nutrienti e silicati;
- 1 filtro per la determinazione di clorofille e feopigmenti (500 mL di filtrato) inserito all'interno di una provetta da 15 mL;
- 2 filtri per l'analisi dei solidi sospesi (250 mL di filtrato cadauno).

I filtri sono stati piegati a metà e posti in contenitori di plastica. I campioni di acqua sono stati conservati in bottiglie di polietilene scure. Il tutto è stato conservato a -20°C in attesa delle analisi.

Tre carote di sedimento superficiale (circa 10 cm di profondità) sono state raccolte con un carotatore manuale in PVC. Dopo essere state omogenizzate tra di loro è stato misurato il pH e Eh del sedimento con un pH-metro VWR phenomenal 1100 H, con due sensori adatti per il sedimento. Due campioni di sedimento di circa 50 mL sono stati conservati in barattoli di polietilene a -20°C per l'analisi della densità e della granulometria e del contenuto di fosforo.

Analisi in laboratorio

Alcalinità

L'alcalinità è una proprietà dell'acqua dovuta alla presenza di sali basici disciolti, che donano alle acque naturali una capacità tamponante uguale alla carica di tutti gli ioni deboli presenti in soluzione (Stumm and Morgan, 1981). In mare risulta particolarmente importante poiché esso è una grande *reservoir* di ioni inorganici, che regolano processi chimici e biologici critici come fotosintesi, respirazione, precipitazione/dissoluzione di carbonato di calcio. I più rilevanti sono lo ione bicarbonato, lo ione carbonato e lo ione borato. L'alcalinità totale può essere espressa, secondo Dickson (1981), come:

$$T_{alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Analiticamente l'alcalinità si esprime come il numero di equivalenti per litro di acido forte necessari per neutralizzare l'acidità di un volume noto di acqua di mare. Si determina quindi con una titolazione, in cui il punto di equivalenza diventa:



In questo caso è stata adottata la procedura APAT - IRSA/CNR (2003), che prevede la titolazione di un volume noto di acqua di mare (50 mL) con un acido forte (H₂SO₄ 0,02 N) fino ai due successivi punti di equivalenza del bicarbonato e dell'acido carbonico. Il primo punto di equivalenza è stato individuato con un indicatore alla fenolftaleina, il secondo con un indicatore misto di verde di bromocresolo e rosso metile. Il titolo esatto dell'acido solforico utilizzato è stato determinato attraverso una titolazione con una soluzione di carbonato di sodio 0,05 N. Tutti i reagenti necessari all'analisi sono stati fatti utilizzando acqua esente da CO₂.

Carbonio organico particolato (POC)

La determinazione del carbonio organico particolato (POC) prevede la filtrazione di un campione d'acqua con filtri in fibra di vetro della porosità tipicamente di 0.7 µm. La materia particolata totale presente nel campione di acqua sarà quindi contenuta nel filtro. L'analisi del filtro è avvenuta tramite un analizzatore elementare (Zimmermann et al., 1997; Hunter, 2006) CHNS (Elementar Analyzer Vario Micro Cube). Il campione viene bruciato ad alta temperatura (1200°C) in ambiente ossidato e passa attraverso una colonna di quarzo riempita con filamento di rame come catalizzatore. Tutto il carbonio presente viene quindi ossidato a CO₂, e rilevato attraverso un rilevatore a conducibilità termica (*TCD - Thermal Conductivity Detector*), che ne determina la concentrazione. La differenziazione del contenuto di carbonio richiede un pretrattamento del campione che permetta la distinzione fra il carbonio organico e inorganico presente. Si procede quindi analizzando più filtri provenienti dallo stesso campione di acqua. Un primo filtro viene seccato in stufa a 60°C per eliminare l'umidità residua, tagliato a metà per ottenere due repliche e analizzato tal quale. Un secondo filtro, dopo essere stato anch'esso seccato in stufa, viene invece trattato per l'eliminazione della frazione organica presente, attraverso un passaggio in muffola a 440°C per due ore (Sfriso et al. 2005) (*Loss of ignition - LOI*, Pearlman 1995). La frazione inorganica rimasta viene analizzata in due repliche. La differenza tra il

carbonio totale e il carbonio inorganico è equivalente al carbonio organico contenuto nel campione.

Carbonio organico disciolto (DOC)

La determinazione del DOC è stata effettuata strumentalmente con un TOC-Analyzer Shimadzu TOC-L CSH. Il metodo di analisi consiste nell'ossidazione catalitica ad alta temperatura (HTCO – High Temperature Catalitic Oxidation) del campione liquido (Sugimura and Suzuki, 1988; Wangersky, 1993). Il campione viene bruciato ad alta temperatura all'interno di una fornace (680°C) dove si volatilizza. Il vapore risultante viene poi trasportato da un gas carrier (aria purificata) attraverso una colonna di quarzo contenente un catalizzatore al platino, dove il carbonio contenuto nel campione si ossida a CO₂. Un detector NDIR (Non-Dispersive Infrared Gas Analyzer) ne rileva la concentrazione presente. Per il carbonio disciolto totale il campione viene analizzato tal quale, mentre l'analisi del carbonio organico disciolto prevede invece che prima della combustione il campione venga (automaticamente) acidificato con una soluzione di acido solforico per la separazione del carbonio inorganico e la sua successiva determinazione. Dalla differenza tra la concentrazione del carbonio inorganico totale e il DIC si ottiene il DOC.

Ossigeno disciolto

La determinazione dell'ossigeno disciolto è stata effettuata secondo il metodo descritto da Winkler (1888). Il campione fissato in campo viene acidificato attraverso l'aggiunta di 1 mL di una soluzione di acido solforico, in modo da ridurre nuovamente il manganese e liberare lo iodio in quantità equivalente a quella dell'ossigeno presente nel campione di acqua. A questo punto un'aliquota di campione viene titolata con una soluzione standard a titolo noto di tiosolfato, aggiungendo poco prima del punto equivalente un indicatore di salda d'amido. Il viraggio avviene da blu intenso a incolore. Conoscendo gli mL di tiosolfato utilizzati, la sua concentrazione e i volumi di campione e reagenti, si può risalire ai mg/L di ossigeno presenti inizialmente nel campione.

Analisi delle biomasse di fanerogame

I campioni di biomassa fresca delle fanerogame, provenienti dall'interno delle camere bentiche, sono stati divisi tra apparato fogliare, apparato radicale (rizomi e radici), biomassa morta e alghe epifite delle foglie. Ognuno di questi contributi è stato pesato con una bilancia tecnica. Sono stati inoltre annotati il numero di fasci fogliari, il numero di foglie per fascio e la lunghezza massima del fascio fogliare (Short and Duarte 2001). I campioni, conservati in barattoli di plastica, sono stati congelati a - 20°C. Al momento dell'analisi i campioni sono stati scongelati per qualche giorno utilizzando un liofilizzatore e pesati per avere la biomassa secca. Utilizzando un analizzatore elementare (Elementar Analyzer Vario Micro Cube) è stato determinato il contenuto di carbonio delle varie parti della pianta.

Analisi per la caratterizzazione della stazione di campionamento

Granulometria e densità del sedimento

La granulometria del sedimento viene determinata attraverso setacciatura a secco tramite un vibrosetaccio (Retsch AS 200 control). Dopo aver seccato in stufa a 110°C il sedimento, in modo da eliminare l'umidità residua, il sedimento viene omogenizzato in un pestello in ceramica dove eventuali aggregati formati vengono rotti. Un'aliquota di sedimento di 10 g viene quindi setacciata in due setacci successivi da 1 mm e 63 µm. La frazione di sedimento pelitica (<63 µm) viene quindi separata dalla frazione sabbiosa, a granulometria maggiore. Le frazioni setacciate sono poi pesate, determinandone la percentuale. La densità viene ricavata dalla differenza di peso umido e secco di un volume noto di sedimento. Per fare ciò si utilizzano dei crogioli in ceramica e si determina per prima cosa il loro volume esatto attraverso una pesata del volume di acqua che possono contenere. Lo stesso crogiolo viene successivamente riempito di sedimento umido e pesato prima e dopo essere stato seccato in stufa (Sfriso et al. 2003;2005;2020).

Contenuto di carbonio del sedimento

Il contenuto di carbonio totale e organico del sedimento è stato determinato attraverso un analizzatore elementare CHNS (Elementar Analyzer Vario Micro Cube). I campioni di sedimento sono stati scongelati con un liofilizzatore per qualche giorno e successivamente omogenizzati in un pestello di ceramica. L'analisi del contenuto di carbonio totale prevede l'utilizzo di aliquote di circa 2 mg, che vengono poste in capsule di stagno e inserite all'interno dello strumento da un autocampionatore girevole. L'analisi è effettuata dallo strumento come descritto in precedenza per il carbonio particolato. Per il contenuto di carbonio organico occorre un pretrattamento in muffola per 2 ore a 440°C per l'eliminazione della frazione organica dal sedimento (Sfriso et al. 2005). Il contenuto di carbonio organico è determinato dalla differenza tra il contenuto di carbonio totale e inorganico rimasto dopo il trattamento termico.

Analisi del fitoplancton e microfitobenthos

I campioni di fitoplancton e microfitobenthos sono stati analizzati attraverso conta cellulare al microscopio ottico invertito con contrasto di fase (Axiovert 10 ZEISS) secondo la metodologia di Uthermohl (1958). Le conte sono state effettuate con delle camere di sedimentazione, per campi casuali. Per ogni campione sono state contate un minimo di 200 cellule o 200 campi ottici. Per il fitoplancton i campioni sono stati omogenizzati ruotando delicatamente le bottiglie per almeno 100 volte. Successivamente un' aliquota è stata versata in un cilindro di sedimentazione di circa 25 mL, chiuso alla base dalla camera di sedimentazione. Prima della conta si è atteso circa 3 giorni la sedimentazione del fitoplancton. Per l'analisi del microfitobenthos un' aliquota nota di campione di sedimento (circa 2mL) è stata diluita in una provetta con 40 mL di acqua marina artificiale e circa 4 mL di Reattivo di Lugol. Dopo un' accurata omogenizzazione del campione, un' aliquota di 0.1 o 0.2 mL è stata trasferita nella camera di sedimentazione. La conta è stata effettuata dopo qualche ora, considerando che sono necessarie 3 ore per sedimentare 1 cm di altezza della camera di sedimentazione. Per ogni campione di fitoplancton e microfitobenthos è stato determinato il numero di cellule presenti, divise in tre macro-gruppi tassonomici (Bacillariophyceae, Dinophyceae, altri taxa) e sono state misurate le dimensioni cellulari attraverso l'analisi delle immagini ricavate da una fotocamera (OPTIKA

proview) posta nell'oculare del microscopio e collegata ad un pc. Ogni cellula è stata inoltre distinta in base alla sua morfostruttura, secondo la classificazione e i modelli geometrici proposti da Sun and Liu (2003). Conoscendo quindi il numero di cellule, la loro dimensione e la loro forma geometrica è stato ricavato il biovolume cellulare e il contenuto di carbonio presente in ogni campione.

Determinazione della salinità

La salinità è il contenuto totale di sali disciolti in acqua. In acque marine, dove la proporzione tra i sali disciolti è costante e non ci sono apporti di acque dolci (Wallace, 1974), la salinità può essere derivata dalla misura della concentrazione di cloruri presenti, secondo l'equazione:

$$\text{Salinità} = \text{Cl}^- \times 1.805 + 0.03$$

Il metodo per la determinazione della clorinità è l'analisi volumetrica per precipitazione di Mohr (Mohr, 1862), adattata alle acque di mare da Knudsen (Martin, 1970). L'analisi prevede la titolazione di un volume noto di acqua con una soluzione di argento nitrato (AgNO_3) a titolo noto. La fine della titolazione corrisponde alla formazione di argento cloruro (AgCl) e si identifica al viraggio di un indicatore di cromato di potassio (K_2CrO_4).

Fosforo Reattivo

I composti del fosforo sono presenti in soluzione a seconda del valore di pH, Eh, temperatura e salinità in diverse proporzioni di ioni PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- (Oram, 2011). Per la loro determinazione si utilizza comunemente il metodo di Murphy and Riley (1962) che estrae oltre agli ioni organici, anche una parte di ortofosfati organici. Si indica quindi le varie specie determinate con questo metodo "Fosforo Reattivo" (Strickland and Parsons, 1972). Il metodo prevede l'analisi spettrofotometrica del fosforo estratto con eptamolibdato di ammonio in ambiente acido e la formazione di un composto fosfomolibdico giallo. La sua successiva riduzione con acido ascorbico in un composto blu permette la lettura alla lunghezza d'onda di 885 nm.

Nitriti e Nitrati

La determinazione dei nitriti prevede la formazione del sale di diazonio per la reazione fra lo ione nitrito e sulfanilammide in ambiente acido. La successiva aggiunta di N-(1-naftil)etilendiammina forma un azoto-composto di colore rosa (Bendschneider & Robinson, 1952). La lettura spettrofotometrica dell'assorbanza alla lunghezza d'onda di 543 nm permette di ricavare la concentrazione di nitrito presente nel campione. La determinazione dei nitrati avviene con il medesimo metodo, dopo aver trattato il campione da analizzare attraverso una colonna di vetro riempita con limatura di cadmio, ricoperta da rame metallico (Wood et al., 1967), in modo che avvenga la riduzione dello ione nitrato in nitrito.

Ione ammonio

La determinazione dello ione ammonio avviene per via spettrofotometrica secondo la metodologia proposta da Riley (1953) e modificata da Solarzano (1969). La reazione tra l'ammoniaca presente nel campione, l'ipoclorito e il fenolo aggiunti portano alla formazione di blu indofenolo. La reazione avviene in ambiente basico e si usa sodio nitroprussiato come catalizzatore. Una soluzione di citrato trisodico viene aggiunta alla reazione per evitare la precipitazione di idrossidi di magnesio che andrebbero ad interferire con la lettura del campione a 640 nm.

Silicati

La determinazione di silicati in acqua è un possibile indicatore della presenza di diatomee (dal frustolo siliceo), che fioriscono in *bloom* stagionali in autunno e primavera. La procedura utilizzata è descritta da Armstrong (1951) e prevede la formazione di un poliacido silicomolibdico che viene successivamente ridotto a blu di molibdeno. La lettura spettrofotometrica dell'assorbanza del campione a 830 nm rivela la concentrazione di silicati presenti nel campione.

Determinazione di clorofilla-*a* e feopigmenti

La determinazione di clorofilla-*a* è solitamente utilizzata come *proxy* per la stima della concentrazione di fitoplankton negli ambienti marino-costieri (Kalchev et al., 1996;

Jakobsen and Markager, 2016). La clorofilla-*a* è infatti una dei pigmenti fotosintetici principali ed è contenuta in tutti phyla algali. In acque costiere, dove sono frequenti i *bloom* fitoplanctonici, è utile distinguere la clorofilla attiva da quella fotosinteticamente inattiva (i feopigmenti). La determinazione della clorofilla-*a* e dei feopigmenti è stata effettuata per via spettrofotometrica secondo la metodologia di Strickland and Parsons (1972). Sono state successivamente utilizzate le equazioni di Lorenzen (1967) per distinguere i contributi di clorofilla-*a* e feofitine.

Determinazione del particolato sospeso (TSS)

Per la determinazione del TSS 500 mL di acqua sono stati divisi in due aliquote uguali da 250 mL ciascuna e filtrati con filtri GF/F Whatman in fibra di vetro e porosità di 0.7 µm. Un ulteriore aliquota di acqua distillata è stata fatta passare nel filtro per rimuovere gli eventuali residui della salinità. I filtri sono stati poi piegati, riposti in portafiltri e congelati a -20°C. I filtri vuoti sono stati precedentemente seccati in stufa a 110°C e pesati singolarmente con una bilancia analitica. Il filtro pieno viene quindi nuovamente seccato in stufa per una notte e pesato. La differenza tra i due pesi corrisponde al valore del TSS.

Determinazione del fosforo nel sedimento

La determinazione del fosforo contenuto nel sedimento utilizza lo stesso principio del metodo dell'analisi delle acque, riportato precedentemente. La lettura spettrofotometrica viene preceduta però da delle fasi di pretrattamento del campione, al fine di estrarre il fosforo dalla fase solida del sedimento a quella liquida e di discriminare la frazione inorganica dal totale (Aspila et al., 1976). Per il fosforo totale 0.3-0.4 g di campione vengono posti in muffola a 550°C per almeno due ore. In questa fase il fosforo inorganico si trasforma in totale. Successivamente il fosforo viene estratto sospendendo il campione residuo in 50 mL di HCl 1N e ponendo il tutto in bagno ad ultrasuoni per 30 minuti. Dopo aver fatto riposare il tutto una notte e si procede al prelievo di un'aliquota di 0.5 ml di campione e alla diluizione in un matraccio da 10 mL. Il campione può quindi essere analizzato allo spettrofotometro, dopo l'aggiunta del reagente misto. Il fosforo inorganico viene determinato con la

stessa metodologia, evitando però la combustione in muffola (Aspila et al., 1976). Il fosforo organico si ricava per differenza tra il fosforo totale e inorganico.

Risultati

Caratterizzazione della stazione

Parametri generali e nutrienti

I valori dei parametri ambientali misurati nella stazione di campionamento sono stati riportati nella Tabella 1. In tabella 2 sono invece presenti i valori di concentrazione relativi ai nutrienti, silicati e clorofilla presenti nella colonna d'acqua e rappresentativi di tutta l'area di campionamento analizzata. Tra le specie di azoto inorganico disciolto, l'azoto nitrico presenta i valori più elevati (4.84 μM), mentre l'azoto nitroso e l'ammoniaca si attestano su valori decisamente inferiori (rispettivamente 0.28 e 0.44 μM). Il fosforo reattivo (RP) manifesta i valori in assoluto più bassi con una concentrazione di 0.04 μM . La componente "attiva" della clorofilla, rappresentata dalla clorofilla-*a* (Chl-*a*), presenta una concentrazione di 1.05 $\mu\text{g/L}$, prevalendo rispetto alla sua forma degradata, i feopigmenti, che ne rappresentano solo il 10% circa.

Tabella 1. Parametri ambientali della stazione di campionamento.

Parametri ambientali stazione	
Stato marea	Entrante
Corrente	Media
Temperatura aria	23.8 °C
Temperatura acqua	13.7 °C
Profondità	65 cm
Torbidità Disco Secchi	Fondo
Salinità	35.4 ‰
Ossigeno disciolto	8.86 mg/L
pH acqua	8.22
Eh acqua	305.6 mV
pH sedimento	7.92
Eh sedimento	2.0 mV
Luce incidente	1570 $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
Luce diffusa	2401 $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$

Tabella 2. Concentrazione di nutrienti, silicati e clorofilla nella colonna d'acqua.

Nutrienti (μM) e clorofilla ($\mu\text{g/L}$)	
RP	0.04
Si	4.65
N-NO ₂ ⁻	0.28
N-NO ₃ ⁻	4.84
N-NH ₄ ⁺	0.44
Pheo	0.10
Chl-a	1.05

Granulometria e fosforo nel sedimento

Le concentrazioni di fosforo nel sedimento superficiale e la granulometria sono state determinate in tutte e tre le aree considerate (prateria di *Zostera marina*, prateria di *Zostera noltei*, sedimento non vegetato). In Figura 10 sono stati riportati i valori di fosforo che risulta essere simile nelle tre comunità considerate: mediamente la concentrazione di fosforo totale è $283 \pm 8 \mu\text{g/g}$, inorganico $234 \pm 16 \mu\text{g/g}$ e quella del fosforo organico $49 \pm 9 \mu\text{g/g}$.

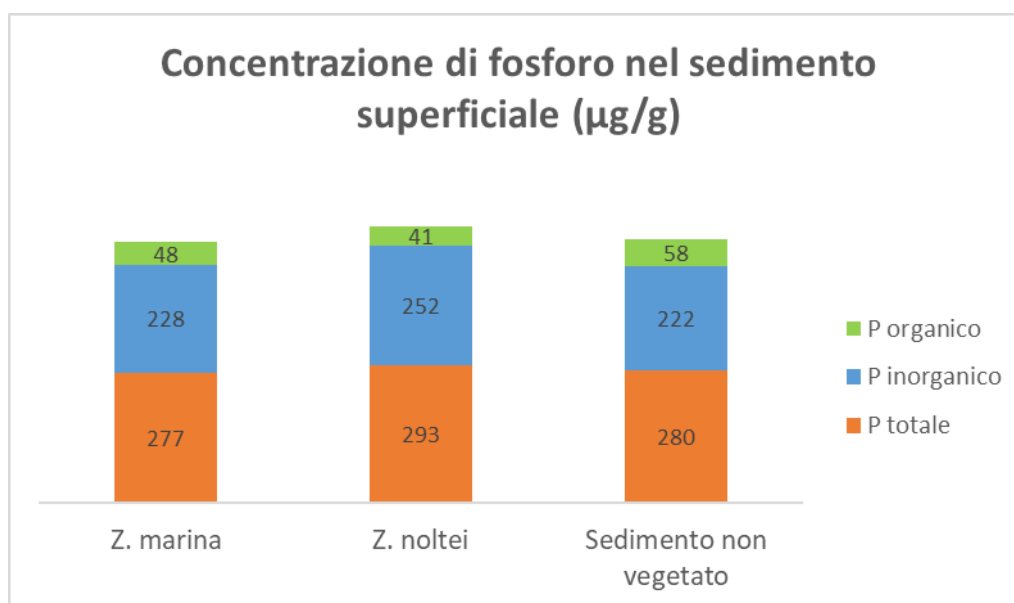


Figura 80. Concentrazione del fosforo totale, organico e inorganico nel sedimento.

La granulometria del sedimento nei tre sistemi considerati è stata riassunta nei diagrammi a torta riportati in figura 11. I valori sono espressi come percentuale di frazione pelitica ($<63 \mu\text{m}$) e sabbiosa ($\geq 63 \mu\text{m}$). Si può osservare come la frazione fine rappresenti una parte rilevante del totale in tutti e tre i casi, con valori che variano dal 32 al 58%. Il sedimento di *Z. noltei* risulta quello caratterizzato da granulometria più fine.

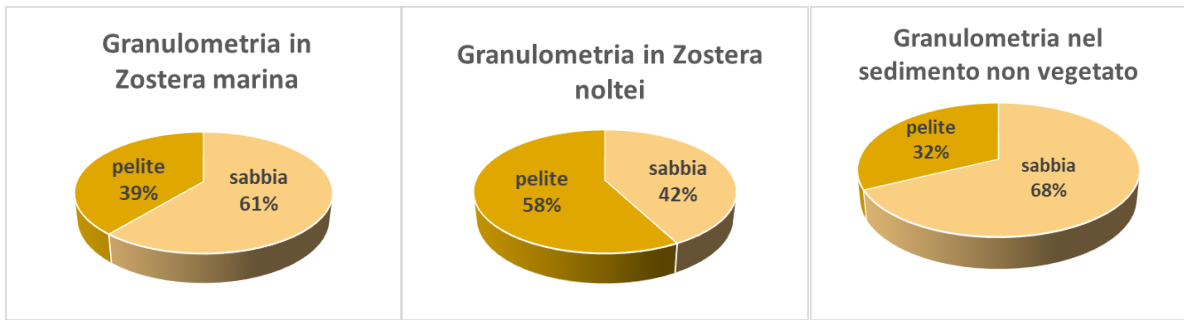


Figura 11. Granulometria del sedimento nelle tre aree considerate.

Fitoplancton e fitobenthos

I dati ricavati dalla conta cellulare del fitoplancton e microfitobenthos provenienti da ogni camera bentica, sono stati mediati tra le repliche dei tre differenti ecosistemi e riportati in figura 12 e 13 attraverso dei grafici a colonna, espressi in unità di carbonio.

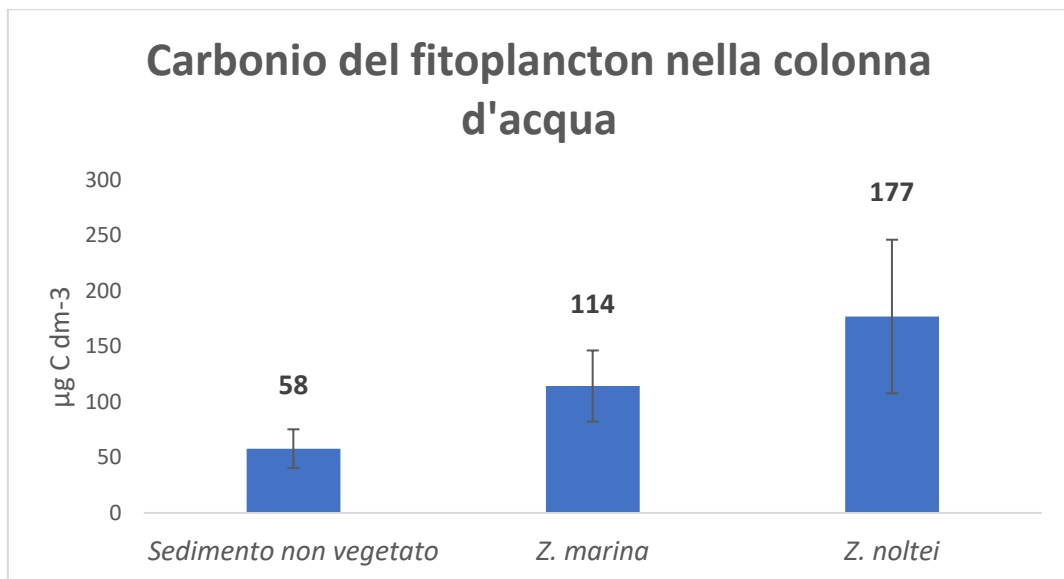


Figura 12. Concentrazione di carbonio derivato dal fitoplancton nella colonna d'acqua.

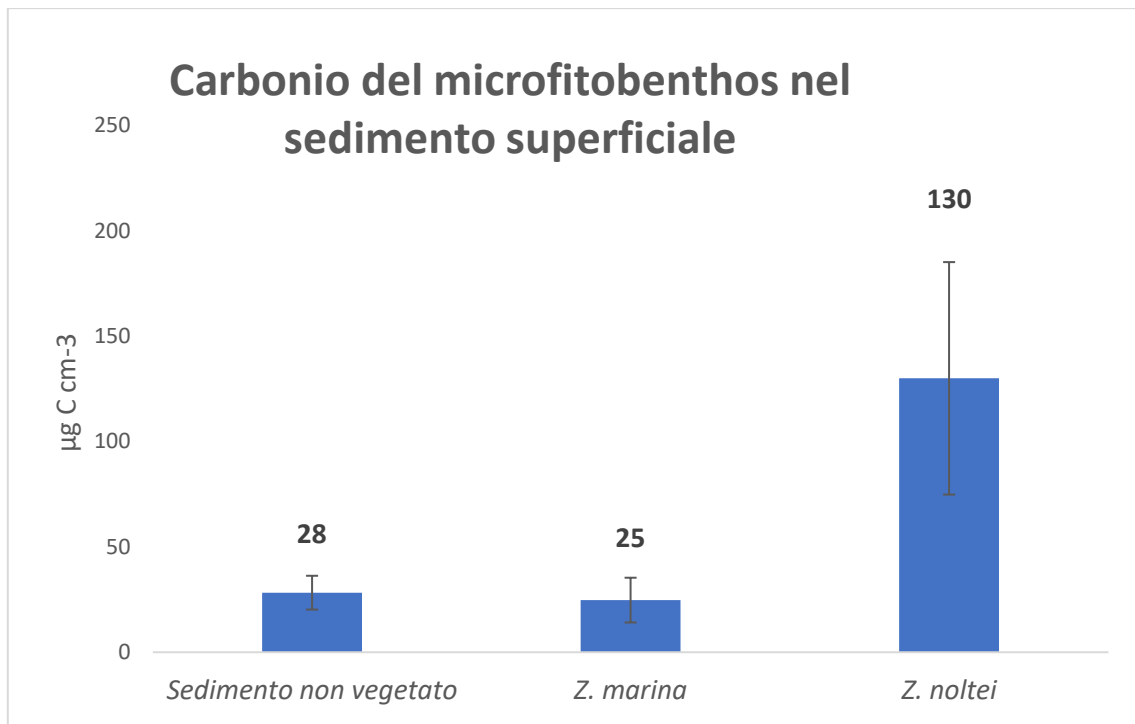


Figura 13. Concentrazione di carbonio derivato del fitobenthos del sedimento superficiale.

Il fitoplancton mostra valori mediamente più bassi all'interno delle camere bentiche poste nel sedimento non vegetato, rispetto a quelle poste nelle due praterie di fanerogame. Nel primo caso, infatti, i valori medi sono $58 \pm 35 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, invece in *Z. marina* e *Z. noltei* sono rispettivamente $114 \pm 64 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ e $177 \pm 138 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Il carbonio contenuto nel fitobenthos presenta valori che sono generalmente diversi ordini di grandezza superiori a quelli del fitoplancton. Anche in questo caso si osservano valori notevolmente più elevati. I dati del sedimento nudo e di *Z. marina* appaiono molto simili tra loro, con valori medi di $28 \pm 16 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ e $25 \pm 21 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Una netta differenza si nota invece in *Z. noltei* che con $130 \pm 110 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ risulta avere una concentrazione di carbonio fitobentonico decisamente più elevata. Questa tipologia di dati presenta deviazioni standard elevate dovute a più fattori. Oltre alla naturale variabilità ambientale soprattutto per quanto riguarda le comunità fitobentoniche, la conversione della conta cellulare in unità di carbonio varia molto in relazione ai taxa presenti. La maggior parte degli organismi trovati infatti sono diatomee, ma in alcuni campioni la presenza sporadica di dinoflagellati che hanno un contenuto di carbonio mediamente decine di volte superiore ha portato a stime più elevate. Va inoltre tenuto in considerazione che la metodologia adottata è affetta da un

errore intrinseco di circa il 15% dovuto principalmente dalla distribuzione delle cellule più o meno omogenea a livello dei campi ottici.

Carbon stock nel sedimento

I dati di concentrazione di carbonio organico ottenuti dalle carote di sedimento per ogni intervallo di profondità sono stati elaborati considerando le diverse densità e lo spessore degli intervalli (0-5 cm, 5-15 cm, 15-25 cm, 25-35 cm e 35-45 cm), ottenendo quindi il contenuto di carbonio totale per unità di superficie (figura 14). La concentrazione di carbonio risulta essere più elevata nelle fanerogame rispetto al sedimento nudo: in quest'ultimo, infatti, la concentrazione totale è di 1995 g C m^{-2} , in *Z. noltei* 2803 g C m^{-2} e in *Z. marina* 3919 g C m^{-2} . Le concentrazioni di ogni intervallo presentano concentrazioni variabili da 146 g C m^{-2} (sedimento non vegetato) a 1371 g C m^{-2} (*Z. marina*) e non sembrano essere legate ad un gradiente specifico di profondità. Infatti, mentre lo strato più superficiale è quello a contenuto minore per le tre comunità (rispettivamente 218 g C m^{-2} per *Z. noltei*, 369 g C m^{-2} per *Z. marina* e 146 g C m^{-2} per il sedimento nudo), lo strato a maggior contenuto varia a seconda della tipologia di ambiente considerata, con *Z. noltei* che presenta la concentrazione più elevata a 35-45 cm (837 g C m^{-2}), *Z. marina* a 15-25 cm (1371 g C m^{-2}) e il sedimento nudo nello strato più profondo (676 g C m^{-2}).

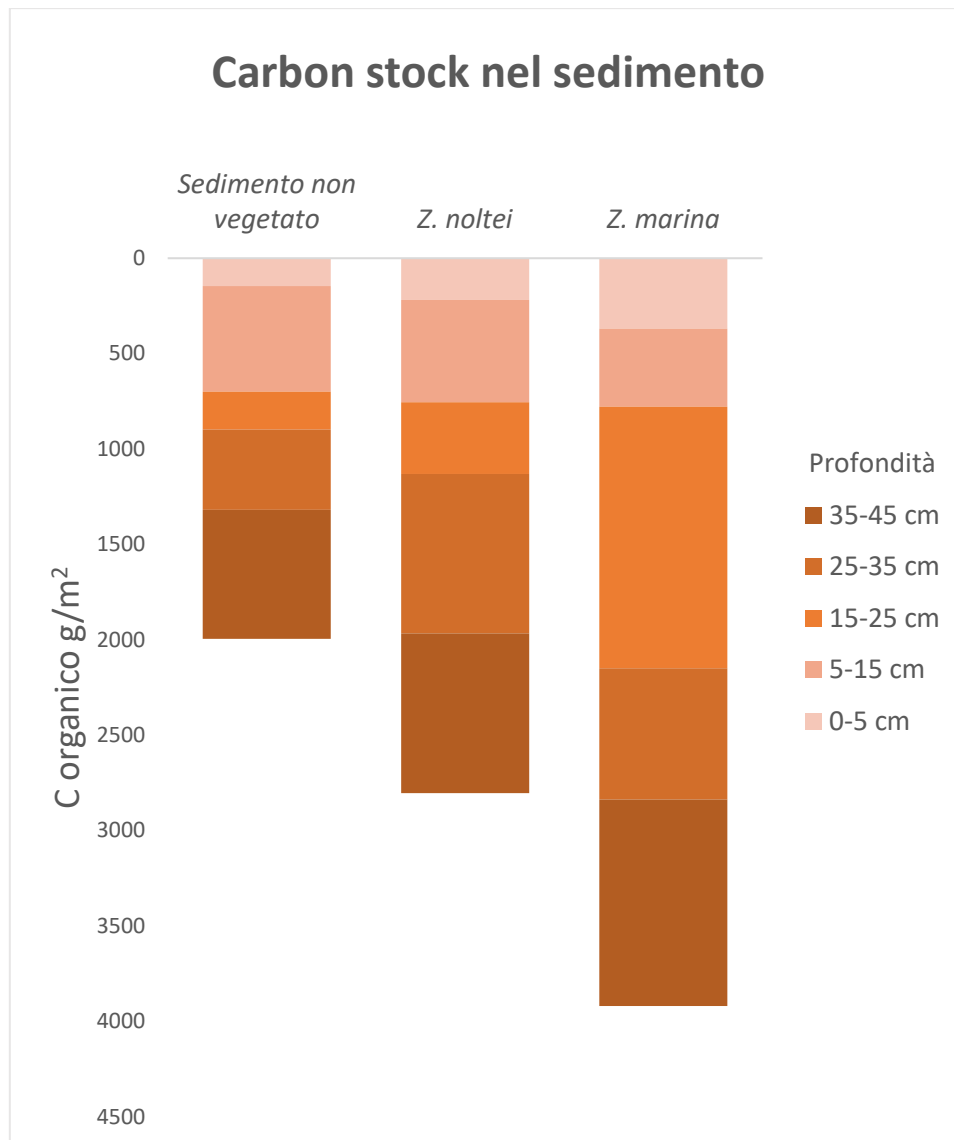


Figura 14. Contenuto di carbonio organico nei vari intervalli di profondità nelle carote di sedimento nelle tre aree analizzate.

Produzione primaria e contenuto di carbonio

Nella Tabella 3 sono stati riportati i dati di produzione primaria ottenuti dalla differenza di ossigeno all'interno delle camere bentiche da fine e inizio incubazione.

Tabella 2. Produzione primaria netta all'interno delle camere bentiche, nelle tre comunità.

Comunità	Campione	NCP (mmol O ₂ m ⁻² h ⁻¹)	MEDIA	SD
Sedimento non vegetato	B1	-2.33	-2.70	1.21
	B2	-1.71		
	B3	-4.05		
<i>Zostera marina</i>	M1	3.27	3.08	0.86
	M2	3.83		
	M3	2.14		
<i>Zostera noltei</i>	N1	6.00	5.62	0.52
	N2	5.84		
	N3	5.03		

La produzione si riferisce all'intera comunità di fanerogame, comprendente quindi anche altri organismi presenti come alghe epifite, zoo-benthos, etc. Come si può osservare il sedimento nudo presenta la tendenza a consumare ossigeno all'interno della camera, con valori medi di NCP (*Net Community Production*) di -2.70 ± 1.21 mmol O₂ m⁻² h⁻¹. Le praterie invece manifestano entrambe una produzione, con valori di ossigeno medi pari a 3.08 ± 0.86 mmol m⁻² h⁻¹ per *Z. marina* e 5.62 ± 1.21 mmol m⁻² h⁻¹ per *Z. noltei*.

Il contenuto di carbonio dei tessuti delle fanerogame marine è stato riportato in Tabella 4. Sia l'apparato fogliare che quello radicale mostrano un contenuto di carbonio pari mediamente al 32%. Utilizzando inoltre il peso secco della biomassa all'interno di ogni camera bentica è stato convertito il contenuto di carbonio totale, riferendolo su unità di superficie.

Tabella 4. Contenuto di carbonio (organico) nell'apparato fogliare e rizomiale delle due specie di fanerogame marine.

Comunità		C tot (%)	Biomassa (dtw) (g m ⁻²)	C tot (g m ⁻²)	MEDIA	SD
<i>Z. marina</i>	APPARATO FOGLIARE	33.6	41.4	13.9	18	5
		33.7	70.4	23.7		
		33.6	49.7	16.7		
	APPARATO RIZOMIALE	34.3	48.4	16.6	16.4	2.9
		33.2	57.6	19.1		
		31.7	42.4	13.4		
<i>Z. noltei</i>	APPARATO FOGLIARE	31.8	71.3	22.7	15.8	6.5
		31.1	31.5	9.8		
		30.7	48.7	15.0		
	APPARATO RIZOMIALE	29.6	59.9	17.7	11.2	5.8
		32.8	19.7	6.48		
		30.5	30.9	9.43		

Carbonio inorganico

Dai valori di alcalinità ottenuti all'interno di ogni camera bentica nei tre ecosistemi sono stati ricavati i contributi del solo ione bicarbonato, riportati in Tabella 5

Tabella 5. Dati di variazione di bicarbonato all'interno delle 3 camere bentiche per ogni area.

Comunità	ΔHCO_3^- (meq/L)	Media	SD
Sedimento non vegetato	0.18	0.10	0.07
	0.04		
	0.08		
<i>Zostera marina</i>	-0.01	-0.06	0.06
	-0.12		
	-0.04		
<i>Zostera noltei</i>	-0.24	-0.32	0.11
	-0.44		
	-0.28		

La variazione è stata calcolata come differenza tra fine ed inizio incubazione, ottenendo un ΔHCO_3^- positivo in caso di rilascio netto e negativo in caso di assorbimento netto. I valori variano in un range tra -0.44 a +0.18 meq/L. Come si può osservare, nel sedimento non vegetato le camere bentiche mostrano una tendenza al rilascio di bicarbonato, con una media di ΔHCO_3^- pari a 0.10 ± 0.07 meq/L. Le camere bentiche poste all'interno delle praterie mostrano invece una generale tendenza all'assorbimento, con medie di -0.06 ± 0.06 meq/L e -0.32 ± 0.11 meq/L, rispettivamente per *Z. marina* e *Z. noltei*.

Lo stesso approccio è stato utilizzato per i valori di carbonio inorganico disciolto (DIC). In tabella 6 si possono osservare le variazioni all'interno di ogni camera bentica dei valori di DIC, espressi anch'essi come differenza tra la concentrazione di fine ed inizio incubazione.

Tabella 6. Variazioni di carbonio inorganico disciolto nelle camere bentiche delle tre aree.

Comunità	Δ DIC (μM)	Media	SD
Sedimento non vegetato	-10.8	16.7	78.2
	105		
	-44.1		
<i>Zostera marina</i>	-45.8	-31.9	19.2
	-40.0		
	-10.0		
<i>Zostera noltei</i>	-86.6	-76.0	12.4
	-79.1		
	-62.4		

I risultati sono concordi con quelli ottenuti per lo ione bicarbonato e mostrano una tendenza positiva nel sedimento non vegetato, con una media di $16.7 \pm 78.2 \mu\text{M}$ e negativa nelle praterie, con una media rispettivamente di $-31.9 \pm 19.2 \mu\text{M}$ e $-76.0 \pm 12.4 \mu\text{M}$.

I dati di produzione primaria e di variazione di bicarbonato e DIC provenienti dalle camere bentiche degli ecosistemi a prateria sono stati rappresentati in figura 15 e 16. Come si può evincere dai grafici, la produzione primaria netta delle comunità di fanerogame marine risulta essere inversamente proporzionale sia con la variazione di bicarbonato, che con la variazione di DIC. All'aumentare della produzione primaria della comunità, quindi, diminuiscono i valori di carbonio inorganico disciolto e bicarbonato all'interno delle camere bentiche.

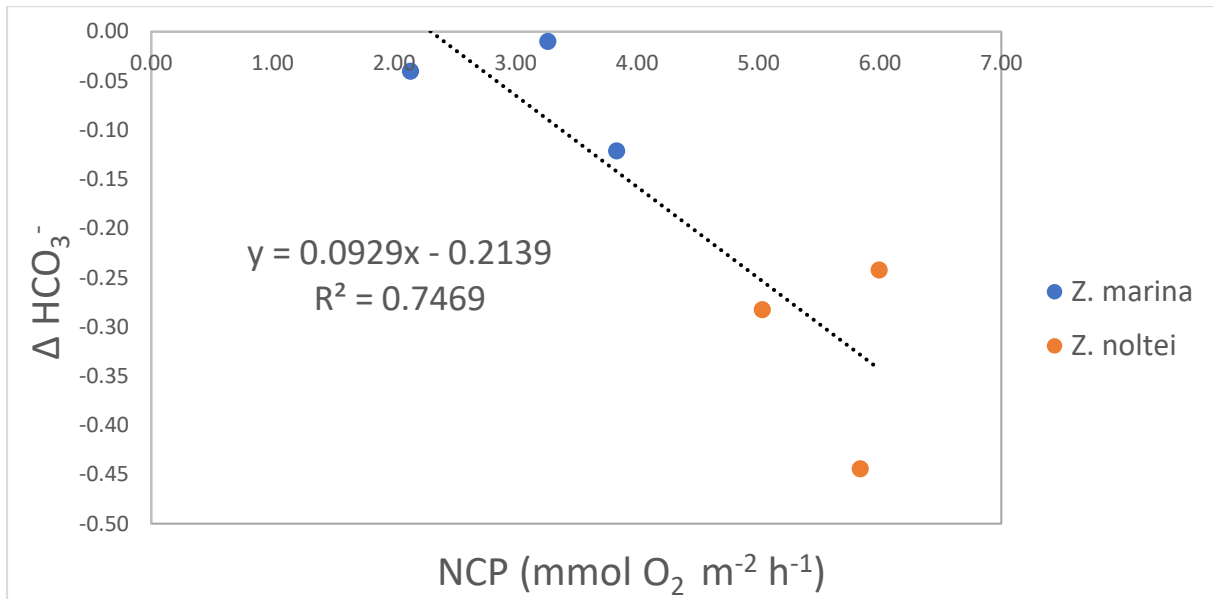


Figura 15. Correlazione tra la produzione primaria netta della comunità (NCP) e la variazione dello ione bicarbonato.

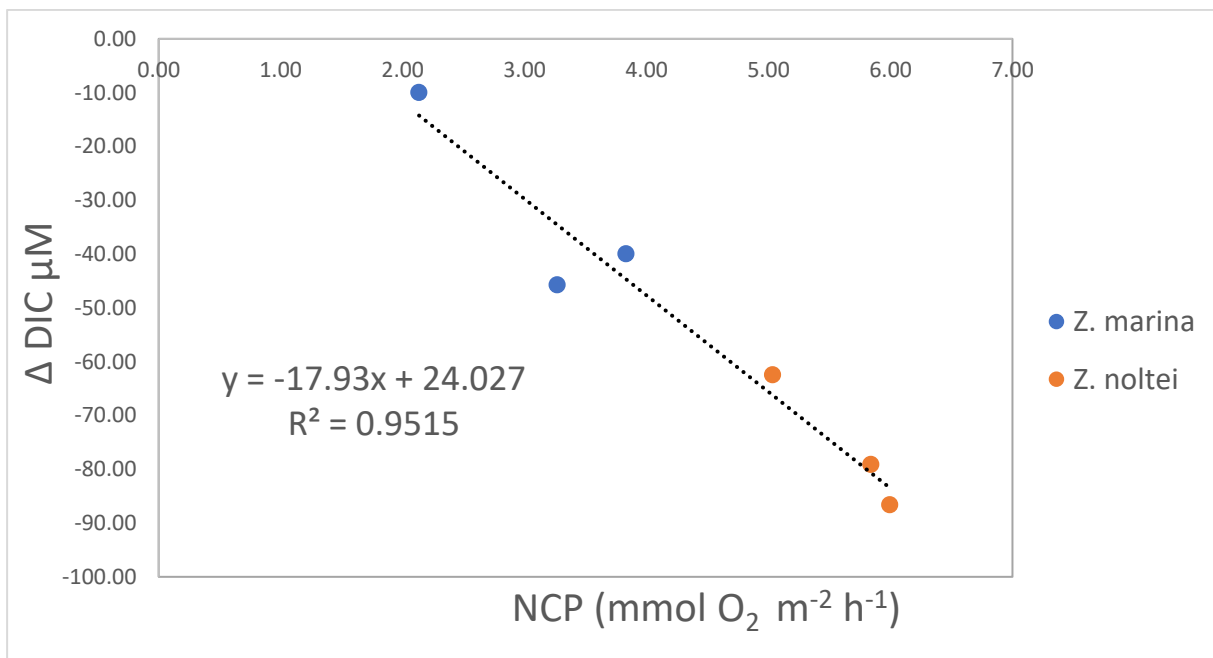


Figura 16. Correlazione tra la produzione primaria netta della comunità (NCP) e la variazione del DIC.

Carbonio organico

In tabella 7 sono riportati i valori di variazione di POC (Δ POC) e TSS (Δ TSS) all'interno delle camere bentiche nelle tre comunità. Il Δ POC varia tra -0.65 mg/L in *Z. noltei* e +1.22 mg/L in *Z. marina*, con medie che vanno da 0.08 ± 0.19 mg/L nel sedimento nudo, 0.47 ± 0.71 mg/L nella prateria di *Z. marina* e -0.32 ± 0.33 mg/L in *Z. noltei*. I solidi sospesi totali presentano una tendenza all'aumento nel sedimento nudo e nella prateria di *Z. marina*, con valori medi rispettivamente di 6.60 ± 5.55 mg/L e 49.9 ± 32.7 mg/L. Al contrario nella prateria di *Z. noltei* si assiste ad una diminuzione dei valori (media \pm dev.std: -42.9 ± 26.1 mg/L).

Tabella 7. Concentrazione e variazioni di POC e TSS nelle camere bentiche dei tre ecosistemi.

Comunità	Δ POC (mg/L)	MEDIA	SD	Δ TSS (mg/L)	MEDIA	SD
Sedimento non vegetato	0.29	0.08	0.19	12.8	6.60	5.55
	-0.05			2.01		
	-0.02			5.03		
<i>Zostera marina</i>	0.38	0.47	0.71	12.37	49.9	32.7
	1.22			72.15		
	-0.20			65.24		
<i>Zostera noltei</i>	-0.31	-0.32	0.33	-69.5	-42.9	26.1
	0.01			-17.4		
	-0.65			-41.8		

La tabella 8 mostra i valori di variazione di DOC nelle tre comunità analizzate.

Tabella 8. Variazioni di DOC all'interno delle camere bentiche delle tre aree.

Comunità			Δ DOC (μM)	Δ DOC $\mu\text{M m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Sedimento non vegetato	MEDIA PRIMA	SD	-16.3	-130
	431.3	58.6		
	MEDIA DOPO	SD		
	415.0	20.7		
<i>Zostera marina</i>	MEDIA PRIMA	SD	46.0	366
	394.3	17.1		
	MEDIA DOPO	SD		
	440.3	41.6		
<i>Zostera noltei</i>	MEDIA PRIMA	SD	-30.6	-243
	455.3	15.2		
	MEDIA DOPO	SD		
	424.8	15.7		

In questo caso le variazioni sono state ottenute dalla differenza delle medie tra il valore complessivo della prateria prima e dopo le incubazioni. I valori ottenuti sono stati poi convertiti in tassi di variazione su unità di superficie e tempo. Il sedimento nudo e la prateria di *Z. noltei* presentano tendenze negative di DOC, con variazioni medie rispettivamente di $-16 \mu\text{M}$ e $-30,6 \mu\text{M}$. La prateria di *Z. marina* invece presenta una tendenza opposta, manifestando un aumento medio dei valori di $46.0 \mu\text{M}$.

Discussione

Stazione di campionamento

La bassa concentrazione dei nutrienti, silicati e clorofilla rilevati nella colonna d'acqua (Tabella 2) descrivono, limitatamente al periodo indagato, un l'ambiente oligotrofico. Inoltre, i dati risultano essere coerenti con altre stazioni di alta qualità ambientale presenti in Laguna di Venezia (Sfriso et al., 2022). La presenza stessa di dense praterie di fanerogame marine lo conferma, in quanto esse sono un importante indicatore biologico utilizzato nelle acque di transizione per valutarne la qualità ambientale (Sfriso et al., 2014). La stazione risulta essere molto influenzata dalle acque marine, infatti la prossimità del canale alla bocca di porto di S. Nicolò fa sì che la salinità dell'acqua sia abbastanza elevata (35.4 psu; Tabella 1). Osservando i dati di granulometria del sedimento e del carbonio derivante dal fitobenthos si può notare come ci siano delle differenze nelle tre aree considerate. I sedimenti di *Z. marina* e della parte non vegetata presentano una granulometria simile, con frazione pelitica compresa tra 30 e 40 % del totale, mentre *Z. noltei* evidenzia valori della frazione fine quasi del 60%, manifestando una differenza molto significativa (Figura 11). Il microfitobenthos presente nell'interfaccia acqua-sedimento contribuisce anch'esso in maniera differente evidenziando contributi di carbonio circa 5 volte maggiori per *Z. noltei* rispetto alle altre due situazioni (Figura 13), evidenziando come le due comunità siano differenti. Inoltre, *Z. noltei*, trovandosi in prossimità della riva del canale, è contraddistinta da un regime mareale differente che porta quindi all'emersione frequente della prateria, in accordo con l'ecologia della specie. Si evidenzia quindi la presenza di un microhabitat leggermente diverso all'interno della stessa area di campionamento: la prateria di *Z. noltei* sembra infatti formare un sub-sistema differente dal sedimento nudo e alla prateria di *Z. marina*, che risultano tra di loro più simili.

Dall'analisi delle carote di sedimento prelevate si evidenziano delle significative differenze in termini di carbonio organico stoccato. Si osservano globalmente dei valori più elevati nel sedimento sotto le praterie di fanerogame, mentre il sedimento nudo presenta valori notevolmente più ridotti. Se si prendono in considerazione anche i singoli intervalli di profondità il sedimento a fanerogame presenta valori di

concentrazione più elevati in quasi tutti gli intervalli. Questi valori più elevati potrebbero derivare dalla grande capacità di stoccaggio di queste piante, che può arrivare a tassi di 58 g C m^{-2} all'anno (Duarte et al., 2013) con una riserva globale di carbonio stimata tra 4.2 e 8.4 Pg (Fourqurean et al., 2012). Come confermato da letteratura, infatti, le fanerogame accumulano carbonio autoctono, proveniente dai tessuti stessi della pianta e dagli organismi della comunità, ma grazie all'azione filtratrice della struttura fogliare inglobano anche materia organica proveniente da altri ecosistemi (Kennedy et al., 2010). Al fine di indagare più dettagliatamente la provenienza del carbonio o la sua età, occorre però utilizzare strumenti più specifici tra i quali l'analisi degli isotopi stabili di carbonio e azoto (Geraldi et al., 2019), non disponibili nell'ambito di questo lavoro.

Flussi netti di DIC

La fotosintesi delle piante terrestri è supportata dall'assorbimento della CO_2 gassosa presente abbondantemente in atmosfera e non viene mai quindi considerata un fattore limitante per la crescita delle piante emerse. Negli ambienti marini sommersi però la CO_2 disciolta in acqua e direttamente utilizzabile come fonte primaria per la fotosintesi rappresenta mediamente solo lo 0.5-1.0% del carbonio inorganico presente in acqua di mare ad un pH 8.1-8.3 (Stumm and Morgan, 1981). La richiesta di carbonio inorganico dei produttori primari marini è quindi spesso colmata dall'assorbimento dello ione bicarbonato, rappresentante il 90% del *pool* del DIC marino (Burns and Beardall, 1987; Maberly, 1990; Madsen and Sand-Jensen, 1991). Anche se inizialmente l'utilizzo da parte delle fanerogame marine del bicarbonato era considerato meno efficiente di quello delle macroalghe (Invers et al., 2001), Beer et al. (2002) smentisce questa visione attribuendola a metodologie di indagine non propriamente adatte e conferma un efficiente utilizzo di HCO_3^- da parte delle fanerogame. Tuttavia, i meccanismi biologici di assorbimento di carbonio inorganico e le vie metaboliche associate non sono ancora completamente chiari (Poschenrieder et al. 2018). I risultati evidenziati da Beer sono confermati dal grafico NCP-DIC e NCP- HCO_3^- (Figure 16 e 15), dove si può notare una correlazione tra la produzione netta della comunità di fanerogame (NCP) e la variazione di DIC e bicarbonato all'interno delle camere bentiche. Ciò dimostra indubbiamente come anche in questo caso vi sia un utilizzo di DIC e bicarbonato da

parte delle fanerogame. La retta ottenuta dalle variazioni di DIC presenta R^2 maggiore di quella del bicarbonato, forse ad indicare un assorbimento anche della frazione della CO_2 contenuta nel DIC che insieme contribuisce a spiegare meglio la correlazione. Un altro fattore causale possibile è da ricercare nella metodologia analitica utilizzata per ricavare i due dati: a differenza della misura del DIC effettuata strumentalmente, la misura del solo bicarbonato attraverso la titolazione dell'alcalinità ha una sensibilità minore dovuta alla scala della buretta automatica utilizzata (50.0 ± 0.1 ml) e potrebbe aver determinato una retta con una correlazione leggermente meno marcata. Se infatti il punto di viraggio avvenisse in prossimità dei primi millilitri, l'errore commesso risulterebbe essere percentualmente più rilevante rispetto ad un punto di equilibrio avvenuto con un volume di titolante consumato maggiore. Entrambe le rette spiegano indistintamente l'assorbimento per entrambe le specie ad indicazione che l'utilizzo di carbonio inorganico dipende in questo caso solamente dalla NCP di per sé e non al tipo di pianta che lo assorbe. La produzione primaria e l'assorbimento di entrambi DIC e HCO_3^- di *Z. noltei* sono in questo caso maggiori di *Z. marina* poiché quest'ultima a parità di biomassa presenta una produzione di ossigeno maggiore (Tomio, 2017) e per fattori dovuti a contingenze specifiche. Infatti, la radiazione solare, la diversa profondità dell'acqua e il moto ondoso possono aver influenzato la produzione delle due specie, contribuendo in quella giornata di campionamento a risultati diversi. Inoltre, nel caso in cui una specie manifestasse un'efficienza di assorbimento di carbonio inorganico migliore dell'altra, si osserverebbe per lo stesso parametro non una sola retta che correla con entrambe le specie, ma due rette, con coefficiente angolare o intercetta diversi, ad indicare un più alto assorbimento di una specie a parità di NCP.

Flussi netti di DOC

L'interazione della materia organica con le altre componenti dei sistemi acquatici include decine di processi diversi descritti schematicamente in Figura 4. La variazione di DOC all'interno delle camere bentiche è quindi la risultante di più dinamiche che concorrono a determinarne il bilancio all'interno del sistema in esame. Nelle camere poste nel sedimento privo di vegetazione la diminuzione media dei valori di DOC denota una prevalenza di processi di assorbimento sostenuti dal batterio-plankton

presente nella colonna d'acqua. È noto infatti che il metabolismo eterotrofo dei batteri, in condizioni aerobiche, consuma il carbonio e l'ossigeno disciolti in acqua producendo biossido di carbonio come prodotto di scarto mediante la respirazione (Canfield et al., 2005). Ciò è confermato anche dai dati di produzione primaria che indicano un tasso di consumo medio di ossigeno di $2.7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ nel sedimento nudo (Tabella 5) Gli ecosistemi costieri vegetati hanno invece la tendenza a produrre carbonio organico in eccesso rispetto alla richiesta locale, rivelandosi come sistemi fortemente autotrofi (Duarte and Cebrián, 1996; Duarte et al, 2010). Una parte del carbonio fissato viene esportato verso gli ecosistemi adiacenti attraverso flussi di DOC e le fanerogame marine ne sono in buona parte la fonte (Barrón and Duarte, 2015). Infatti, a differenza delle aree a sedimento nudo, in cui è stato stimato un lieve rilascio di DOC (circa $0.33 \text{ mol C m}^{-2}$ all'anno, Burdige et al., 1999), le fanerogame manifestano tassi di rilascio annui decisamente più elevati (mediamente $4.5 \pm 1.1 \text{ mol C m}^{-2}$, Barrón et al., 2014). In questo caso la prateria di *Zostera marina* studiata presenta tassi di rilascio netto di $366 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ che corrispondono a $3.66 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Confrontando questo valore con le stime presenti nella rassegna sistematica di Barrón et al. (2014), in cui vengono presi in considerazione tutti i più importanti studi effettuati con questa metodologia, si può affermare che il dato è concorde con le stime presenti nel lavoro. Osservando la Figura 17 in cui viene proposto un grafico di distribuzione della frequenza dei tassi netti di DOC, ricavati da praterie di varie specie in tutto il mondo, si può notare che il dato ottenuto ricade all'interno dell'intervallo con il numero di osservazioni maggiore (0-20 $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

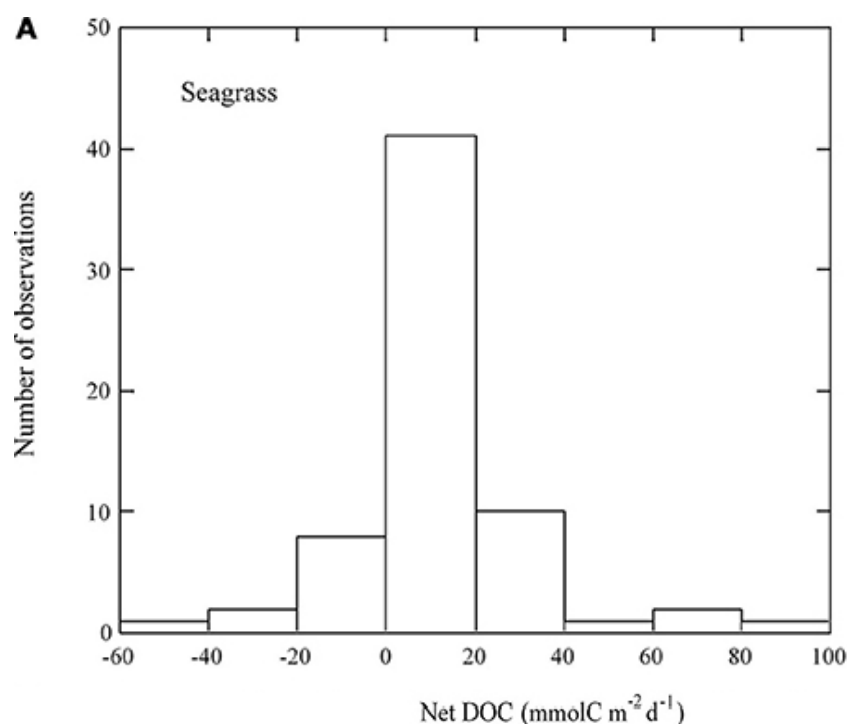


Figura 17. Distribuzione di frequenza dei flussi netti di DOC nelle comunità di fanerogame marine (Barrón et al., 2014)

La prateria di *Zostera noltei* assume invece un comportamento diverso dalla precedente, manifestando tassi netti di DOC negativi che denotano quindi una diminuzione dei valori. In questo caso il bilancio dell'ecosistema della prateria è a favore dell'assorbimento del DOC, con un valore medio di $-243 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ($-2.43 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Le due specie mostrano quindi un comportamento opposto che denota una differenza significativa tra le dinamiche dei due ecosistemi analizzati. Ciò è in generale accordo con i valori dei parametri ambientali misurati nei i due punti di campionamento anche se si trovano solo a qualche decina di metri di distanza, evidenziano alcune differenze relative soprattutto a granulometria del sedimento e alla comunità microfitobenthonica. Un'altra variabile rilevante per spiegare la diminuzione di DOC nella prateria di *Z. noltei* potrebbe essere la sua posizione rispetto al canale: essa infatti si trova in prossimità della riva dove la profondità della colonna d'acqua è più bassa di almeno 40 cm rispetto a *Z. marina*, tanto da emergere in condizioni di bassa marea sostenuta. In questa situazione la radiazione solare risulta più intensa, esacerbandone gli effetti degradativi sulla materia organica. Alcuni studi hanno infatti dimostrato come la radiazione solare possa essere responsabile della trasformazione fotochimica della DOM in molecole a più basso peso molecolare o alla sua foto-

ossidazione a CO₂ o CO (Moran and Zepp, 1997; Wetzel et al., 1995; Rodríguez-Zúñiga et al., 2008). In aggiunta l'alterazione della materia organica disciolta in frazioni più leggere e labili può favorirne l'assorbimento batterico, incentivando l'attività biologica (Moran and Zepp, 1997; Tranvik and Bertilsson, 2001; Judd et al., 2007; Cory et al., 2014). Nel contesto di questa attività, durante la stessa giornata di campionamento, sono state effettuate inoltre alcune misure di BOD (5Day BOD Test; Standard Methods, 2005) con il fine di approfondire altri aspetti non trattati specificatamente in questo lavoro. I campioni sono stati prelevati all'interno delle camere bentiche con le stesse metodologie riportate precedentemente e il resto del test è stato effettuato in laboratorio. Dai dati riportati in TABELLA 9, emerge come vi sia un maggiore consumo di ossigeno all'interno della prateria di *Z. noltei* rispetto alla prateria di *Z. marina* e al sedimento nudo.

Tabella 9. Dati relativi alle misure di BOD₅ effettuate all'interno delle camere bentiche. B1, B2, B3 sedimento privo di vegetazione; M1, M2, M3 *Z. marina*; N1, N2, N3 *Z. noltei*.

Comunità	Campione	BOD5 (mmol O₂ m⁻² h⁻¹)	Media	SD
Sedimento non vegetato	B1	-0.18	-0.15	0.03
	B2	-0.16		
	B3	-0.12		
<i>Zostera marina</i>	M1	-0.14	-0.11	0.03
	M2	-0.08		
	M3	-0.12		
<i>Zostera noltei</i>	N1	-0.34	-0.29	0.08
	N2	-0.19		
	N3	-0.34		

La maggiore attività batterica può quindi essere una delle cause di assorbimento del DOC prodotto dalle fanerogame (Ziegler and Benner, 1999), forse incentivato dalla presenza di una maggiore intensità della radiazione solare. I dati ottenuti sono comunque concordi con quanto presente in letteratura e riflettono la grande variabilità di risultati presenti in Figura 17.

Flussi netti di POC

I dati di variazione del POC durante il periodo di incubazione non evidenziano comportamenti riconducibili a fenomeni comuni nei tre ecosistemi analizzati, manifestando un'ampia variabilità di situazioni all'interno delle camere bentiche, difficilmente spiegabili singolarmente. La naturale risospensione del sedimento e il movimento casuale del particolato sospeso, esacerbato da variabili antropiche come l'inevitabile passaggio di barche a motore hanno probabilmente agito da *confounding factor* impedendo di apprezzare le naturali dinamiche in gioco. Alcune considerazioni aggiuntive possono però contribuire a spiegare i fenomeni che accadono all'interno delle camere bentiche. Osservando i dati di TSS è possibile notare delle tendenze differenti per ogni area presa in esame. Questi parametri si riferiscono alla totalità del materiale particolato sospeso e quindi a differenza del POC che è il mero contenuto di carbonio organico, descrivono processi più macroscopici e più facilmente interpretabili. Nelle camere bentiche poste sul sedimento nudo si assiste a lievi fenomeni di risospensione come testimoniano i valori positivi di TSS ma con concentrazioni basse, mediamente 6.6 ± 5.5 mg/L. Nelle fanerogame si assiste invece a due fenomeni opposti: la prateria di *Z. marina* manifesta tassi di risospensione positivi e molto elevati, con valori mediamente di 49.9 ± 32.7 mg/L, mentre *Z. noltei* presenta valori molto negativi, mediamente $- 42.9 \pm 26.1$ mg/L, sinonimo di deposizione di particolato. In generale le praterie di fanerogame marine favoriscono i tassi di sedimentazione filtrando meccanicamente il particolato sospeso nella colonna d'acqua che viene trattenuto dall'apparato fogliare, accumulandosi poi alla base della pianta (Short and Short, 1984). Inoltre, la densa struttura fogliare dissipa l'energia delle onde, prevenendo la risospensione del sedimento e aumentando la limpidezza dell'acqua (Duarte et al., 2013). All'interno delle camere bentiche, in assenza di altri fattori, si assisterebbe ad un naturale abbassamento dei valori di TSS a causa dello sprofondamento gravitativo del materiale particolato. In questo caso però il design delle camere permette il propagarsi di parte dell'energia del moto ondoso all'interno permettendo una lieve la risospensione e causando valori positivi di TSS e POC. Questo fenomeno agisce però in maniera molto diversa nei tre ecosistemi considerati e soprattutto tra le due specie per via della struttura fogliare molto diversa nelle due praterie. Le foglie di *Z. noltei* sono di dimensioni più ridotte, in questa prateria sono

larghe circa 2 mm e lunghe mediamente $15.8 \pm 2,4$ cm, quelle di *Z. marina* sono larghe circa 6 mm e lunghe mediamente 23.9 ± 7.9 cm (Tabella 10).

Tabella 10. Altezza media delle foglie della prateria e del numero di foglie per fascio.

Specie	Altezza prateria (cm)		Numero foglie per fascio	
	Media	SD	Media	SD
<i>Zostera marina</i>	23.9	7.86	3.45	1.51
<i>Zostera noltei</i>	15.8	2.37	3.05	0.62

La dimensione maggiore delle foglie di quest'ultima fa sì che la pianta occupi un volume maggiore all'interno della camera bentica, con i fasci fogliari che urtano frequentemente le pareti della camera in caso di movimento o perturbazione esterna. Ciò provoca una continua risospensione del particolato che dovrebbe invece essere trattenuto nella pagina fogliare per adesione (Agawin and Duarte, 2002) e dei conseguenti elevati valori di TSS e POC misurati. In *Z. noltei* questo fenomeno non avviene poiché il movimento della camera bentica interessa in misura maggiore la parte superiore del sacchetto non fissata al sedimento e non coinvolge quindi la parte bassa dove è presente la pianta. In definitiva, l'utilizzo di camere bentiche per le misurazioni del POC può incorrere in alcuni casi a dei problemi. Per effettuare al meglio questa tipologia di misure occorre quindi prestare molta attenzione alla risospensione, oppure ripensare alla struttura stessa della camera bentica.

Fitoplancton e microfitobenthos

Negli ambienti costieri e oceanici uno dei produttori primari più rilevanti è il fitoplancton, che rappresenta il 90% della produzione nelle acque aperte oceaniche (Duarte and Cebrián, 1996). Tra questi organismi ritroviamo una decina di *phyla* tra i

quali Bacillariophyta (diatomee), Dynophyta (dinoflagellati), Cyanobacteria (cianobatteri) e Chlorophyta (alghe verdi) (Reynolds, 2006). Inoltre, nelle acque costiere e di transizione alcuni di questi taxa abitano la superficie del sedimento, formando ampie colonie microfitebentoniche. Dalle analisi effettuate è stato possibile indagare il ruolo di questi organismi nei flussi di carbonio delle tre comunità considerate. In Tabella 11 è espresso il contributo percentuale del carbonio contenuto nel fitoplancton e il DOC essudato da fitoplancton/microfitebenthos, rispetto ai valori totali medi di POC e DOC all'interno delle camere bentiche. I valori sono stati ottenuti assumendo che il 20 % del carbonio contenuto nel fitoplancton e del microfitebenthos venga essudato come DOC (Hansell, 2002).

Tabella 11. Percentuali di DOC essudato dal fitoplancton, rispetto al DOC totale; Percentuale di carbonio contenuto nel fitoplancton rispetto al POC totale; percentuale di DOC essudato dal fitoplancton, rispetto al DOC totale, nei tre ecosistemi considerati.

Comunità	% PhyDOC/DOC	% C Phy/POC	% PhyBeDOC/DOC
Sedimento nudo	0.22	6.03	2.02
<i>Zostera marina</i>	0.48	13.3	1.93
<i>Zostera noltei</i>	0.65	12.1	8.78

Come si può osservare il contributo percentuale del DOC essudato dal fitoplancton risulta essere irrisorio rispetto al totale del sistema (0.22-0.65%), avendo quindi una rilevanza trascurabile in tutte e tre le comunità considerate. Il DOC proveniente dal fitoplancton risulta quindi più rilevante nelle acque aperte dove gli input terrestri sono distanti e la presenza di macrofite è minore o assente. Potrebbero avere una rilevanza decisiva solo nel caso di ambienti dove la trofia è elevata e sono frequenti *bloom* fitoplanctonici. Una rilevanza leggermente maggiore assume il fitoplancton come componente del *living POC*, ovvero la componente vivente appartenente al carbonio organico particellato, che in questo caso rappresenta dal 6 al 13% del totale. I valori maggiori si registrano nei campioni provenienti da fanerogame, poiché la loro struttura fogliare supporta diverse comunità di diatomee epifite (Chung and Lee, 2008) che

possono essere risospese nella colonna d'acqua dal moto ondoso contribuendo maggiormente al POC. Anche il contributo del DOC essudato dal microfitobenthos risulta avere una rilevanza limitata in quanto corrisponde ad una frazione minore del 10% del totale in tutti e tre i sistemi. La distribuzione del microfitobenthos, infatti, è fortemente influenzata dal tipo di sedimento (Brito et al., 2009) e questo potrebbe spiegare la differenza di valori trovati nella prateria di *Z. noltei* rispetto al sedimento nudo e *Z. marina*, che presentano al contrario valori simili.

Carbon stock e CO₂ uptake della stazione

Le variazioni di ossigeno all'interno delle camere bentiche sono generalmente considerate un *proxy* per stimare la quantità di CO₂ assorbita dalle fanerogame, assumendo un rapporto 1:1 tra O₂ e CO₂ (Duarte et al., 2010). Considerando il singolo campionamento effettuato è stato quindi possibile stimare la cattura di CO₂ solamente nell'area oggetto di studio. È stata calcolata l'area occupata dalle praterie e determinata la copertura attraverso *visual census*, ottenendo tassi di assorbimento compresi tra 6749 mmol CO₂ h⁻¹ per *Zostera marina* e 7132 mmol CO₂ h⁻¹ per *Zostera noltei*.

Utilizzando i dati relativi al carbonio organico contenuto nel sedimento dei primi 45 cm di profondità è possibile fornire una stima anche della quantità di carbonio stoccato in tutta la porzione del canale dove sono presenti le fanerogame marine. Al contributo totale di carbonio organico del sedimento appartiene però anche la biomassa sotterranea delle piante stesse, formata da radici e rizomi. L'apparato rizomiale infatti contiene carbonio meno labile rispetto alle foglie e ai sedimenti (Holmer and Olsen, 2002; Lee et al., 2015) ed è costituito da macromolecole refrattarie (Trevathan-Tackett et al., 2017). L'apparato rizomiale rappresenta una frazione importante per il *blue carbon* (Zou et al., 2021) ma non è rilevata direttamente dall'analisi del sedimento. Quest'ultima infatti è costituita da frammenti di grandi dimensioni che vengono esclusi in fase di setacciatura del campione di sedimento. Per integrare anche questo aspetto è stato quindi sommato il contenuto di carbonio medio dell'apparato rizomiale, ottenendo una stima di carbonio organico stoccato nell'area di campionamento di 8.63 ton per *Zostera marina* e 3.57 ton per *Zostera noltei*.

Conclusioni

Il lavoro di tesi ha permesso di evidenziare il ruolo delle fanerogame marine come importante tassello dei flussi di carbonio della Laguna di Venezia. Entrambe le comunità formate da *Zostera marina* e *Zostera noltei* hanno dimostrato assorbire grandi quantità non solo di CO₂ ma anche di ione bicarbonato disciolto in acqua. Contributi differenti sono stati invece evidenziati per il carbonio organico disciolto: la comunità di *Z. marina* ha manifestato una tendenza al rilascio netto, contribuendo all'*export* di carbonio verso altri ecosistemi, mentre in *Z. noltei* prevalgono processi di assorbimento netto, dovuti probabilmente ad una comunità batterica più produttiva. L'area in esame occupata dalle praterie ha inoltre manifestato una presenza maggiore di carbonio organico rispetto al sedimento non vegetato. Lo studio delle dinamiche del carbonio attraverso il metodo delle incubazioni *in situ* con camere bentiche è stato per la prima volta applicato in Laguna di Venezia e, pur presentando criticità dovute soprattutto alla risospensione del sedimento e conseguentemente al carbonio particolato, lo studio fornisce una prima valutazione del contributo delle fanerogame al ciclo del carbonio all'interno dell'ecosistema delle praterie. Il lavoro rappresenta quindi una valutazione preliminare potenzialmente utile allo sviluppo di un programma di monitoraggio più esteso al fine di considerare almeno la variabilità stagionale. .

Bibliografia

Agawin, N. S., & Duarte, C. M. (2002). Evidence of direct particle trapping by a tropical seagrass meadow. *Estuaries*, 25(6), 1205-1209.

Angiosperm Phylogeny Group, Chase, M. W., Christenhusz, M. J., Fay, M. F., Byng, J. W., Judd, W. S., Soltis, D. E., Mabberley, D. J., Sennikov, A. N., Soltis, P. S. & Stevens, P. F. (2016). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG IV. *Botanical journal of the Linnean Society*, 181(1), 1-20.

APAT - IRSA/CNR (2003). *Metodi Analitici per le Acque*. Sez. 2010. Acidità e alcalinità. p.p. 117-122.

APAT - IRSA/CNR (2003). *Metodi Analitici per le Acque*. Sez. 5040. Carbonio organico disciolto. p. 647.

Apostolaki, E. T., Holmer, M., Marbà, N., & Karakassis, I. (2010). Metabolic imbalance in coastal vegetated (*Posidonia oceanica*) and unvegetated benthic ecosystems. *Ecosystems*, 13(3), 459-471.

Armstrong, F. A. J. (1951). The determination of silicate in sea water. *Journal of the marine biological association of the United Kingdom*, 30(1), 149-160.

Artifon, V., Zanardi-Lamardo, E., & Fillmann, G. (2019). Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Science of the Total Environment*, 649, 1620-1635.

Aspila, K. I., Agemian, H., & Chau, A. S. Y. (1976). A semiautomated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 101(1200), 187-197.

Azam, F., Fenchel, T., Field, J. G., Gray, J. S., Meyer-Reil, L. A., & Thingstad, F. (1983). The ecological role of water-column microbes in the sea. *Marine ecology progress series*, 257-263.

Azam, F., Smith, D. C., Steward, G. F., & Hagström, Å. (1994). Bacteria-organic matter coupling and its significance for oceanic carbon cycling. *Microbial ecology*, 28(2), 167-179.

Baldock, J. A., Masiello, C. A., Gelin, Y., & Hedges, J. I. (2004). Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Marine Chemistry*, 92(1-4), 39-64.

Barrón, C., & Duarte, C. M. (2009). Dissolved organic matter release in a *Posidonia oceanica* meadow. *Marine Ecology Progress Series*, 374, 75-84.

Barrón, C., & Duarte, C. M. (2015). Dissolved organic carbon pools and export from the coastal ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(10), 1725-1738.

Barrón, C., Apostolaki, E. T., & Duarte, C. M. (2014). Dissolved organic carbon fluxes by seagrass meadows and macroalgal beds. *Frontiers in Marine Science*, 1, 42.

- Barrón, C., Duarte, C. M., Frankignoulle, M., & Borges, A. V. (2006). Organic carbon metabolism and carbonate dynamics in a Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*), meadow. *Estuaries and Coasts*, 29(3), 417-426.
- Barrón, C., Marbé, N., Terrados, J., Kennedy, H., & Duarte, C. M. (2004). Community metabolism and carbon budget along a gradient of seagrass (*Cymodocea nodosa*) colonization. *Limnology and Oceanography*, 49(5), 1642-1651.
- Bauer, J. E., & Bianchi, T. S. (2011). 5.02—dissolved organic carbon cycling and transformation. *Treatise on estuarine and coastal science*, 5, 7-67.
- Bauer, J. E., Cai, W. J., Raymond, P. A., Bianchi, T. S., Hopkinson, C. S., & Regnier, P. A. (2013). The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*, 504(7478), 61-70.
- Beck, M. W., Heck, K. L., Able, K. W., Childers, D. L., Eggleston, D. B., Gillanders, B. M., ... & Weinstein, M. P. (2001). The identification, conservation, and management of estuarine and marine nurseries for fish and invertebrates: a better understanding of the habitats that serve as nurseries for marine species and the factors that create site-specific variability in nursery quality will improve conservation and management of these areas. *Bioscience*, 51(8), 633-641.
- Beer, S., Bjork, M., Hellblom, F., & Axelsson, L. (2002). Inorganic carbon utilization in marine angiosperms (seagrasses). *Functional Plant Biology*, 29(3), 349-354.
- Beer, S., M. Mtolera, T. Lyimo, and M. Björk. (2006). The photosynthetic performance of the tropical seagrass *Halophila ovalis* in the upper intertidal. *Aquatic Botany* 84: 367–371. doi:10.1016/j.aquabot.2005.11.007.
- Bendschneider, K., & Robinson, R. J. (1952). A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *Journal of Marine Research*, 11, 87-96.
- Berto, D., Rampazzo, F., Noventa, S., Cacciatore, F., Gabellini, M., Aubry, F. B., ... & Brusà, R. B. (2013). Stable carbon and nitrogen isotope ratios as tools to evaluate the nature of particulate organic matter in the Venice lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 135, 66-76.
- Bianchi, T. S. (2011). The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(49), 19473-19481.
- Borics, G., Lerf, V., Enikő, T., Stanković, I., Pickó, L., Béres, V., & Várбірó, G. (2021). Biovolume and surface area calculations for microalgae, using realistic 3D models. *Science of The Total Environment*, 773, 145538.
- Brito, A., Newton, A., Tett, P., & Fernandes, T. F. (2009). Temporal and spatial variability of microphytobenthos in a shallow lagoon: Ria Formosa (Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 83(1), 67-76.
- Buapet P, Rasmusson LM, Gullström M, Björk M (2013) Photorespiration and Carbon Limitation Determine Productivity in Temperate Seagrasses. *PLoS ONE* 8(12): e83804.
- Burdige, D. J., Berelson, W. M., Coale, K. H., McManus, J., & Johnson, K. S. (1999). Fluxes of dissolved organic carbon from California continental margin sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(10), 1507-1515.

- Burns, B. D., & Beardall, J. (1987). Utilization of inorganic carbon by marine microalgae. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 107(1), 75-86.
- Canfield, D. E., Kristensen, E., & Thamdrup, B. (2005). Heterotrophic carbon metabolism. In *Advances in Marine Biology* (Vol. 48, pp. 129-166). Academic Press.
- Canuel, E. A., & Hardison, A. K. (2016). Sources, ages, and alteration of organic matter in estuaries. *Annual Review of Marine Science*, 8, 409-434.
- Champenois, W., & Borges, A. V. (2012). Seasonal and interannual variations of community metabolism rates of a *Posidonia oceanica* seagrass meadow. *Limnology and Oceanography*, 57(1), 347-361.
- Change, I. C. (2013). *The physical science basis*. Cambridge Univ. Press, 2013.
- Chester, R. (2009). *Marine geochemistry*. John Wiley & Sons, p. 185.
- Chung, M. H., & Lee, K. S. (2008). Species composition of the epiphytic diatoms on the leaf tissues of three *Zostera* species distributed on the southern coast of Korea. *Algae*, 23(1), 75-81.
- Cole, J. J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., Duarte C.M., Kortelainen, P., Downing, J. A., Middelburg, J.J. & Melack, J. (2007). Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10(1), 172-185.
- Cory, R. M., Ward, C. P., Crump, B. C., & Kling, G. W. (2014). Sunlight controls water column processing of carbon in arctic fresh waters. *Science*, 345(6199), 925-928.
- Cresson, P., Ruitton, S., Fontaine, M. F., & Harmelin-Vivien, M. (2012). Spatio-temporal variation of suspended and sedimentary organic matter quality in the Bay of Marseilles (NW Mediterranean) assessed by biochemical and isotopic analyses. *Marine Pollution Bulletin*, 64(6), 1112-1121.
- Derrien, M., Brogi, S. R., & Goncalves-Araujo, R. (2019). Characterization of aquatic organic matter: assessment, perspectives and research priorities. *Water Research*, 163, 114908.
- Derrien, M., Brogi, S. R., & Goncalves-Araujo, R. (2019). Characterization of aquatic organic matter: assessment, perspectives and research priorities. *Water research*, 163, 114908.
- Dickson, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28(6), 609-623.
- Duarte, C. M. (1990). Seagrass nutrient content. *Marine ecology progress series*. Oldendorf, 6(2), 201-207.
- Duarte, C. M. (2017). Reviews and syntheses: Hidden forests, the role of vegetated coastal habitats in the ocean carbon budget. *Biogeosciences*, 14(2), 301-310.
- Duarte, C. M., & Cebrián, J. (1996). The fate of marine autotrophic production. *Limnology and oceanography*, 41(8), 1758-1766.

- Duarte, C. M., & Chiscano, C. L. (1999). Seagrass biomass and production: a reassessment. *Aquatic botany*, 65(1-4), 159-174.
- Duarte, C. M., & Krause-Jensen, D. (2017). Export from seagrass meadows contributes to marine carbon sequestration. *Frontiers in Marine Science*, 4, 13.
- Duarte, C. M., Kennedy, H., Marbà, N., & Hendriks, I. (2013). Assessing the capacity of seagrass meadows for carbon burial: current limitations and future strategies. *Ocean & coastal management*, 83, 32-38.
- Duarte, C. M., Marbà, N., Gacia, E., Fourqurean, J. W., Beggins, J., Barrón, C., & Apostolaki, E. T. (2010). Seagrass community metabolism: Assessing the carbon sink capacity of seagrass meadows. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(4).
- Duarte, C. M., Merino, M., Agawin, N. S. R., Uri, J., Fortes, M.D., Gallegos, M. E., Marbà, N., & Hemminga, M. A. (1998). Root production and belowground seagrass biomass. *Marine Ecology Progress Series*, 97-108.
- Duarte, C. M., Middelburg, J. J., & Caraco, N. (2005). Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. *Biogeosciences*, 2(1), 1-8.
- Dunton, K. H., & Tomasko, D. A. (1994). In situ photosynthesis in the seagrass *Halodule wrightii* in a hypersaline subtropical lagoon. *Marine Ecology Progress Series*, 281-293.
- Egea, L. G., Jiménez-Ramos, R., Hernández, I., & Brun, F. G. (2019). Effect of In Situ short-term temperature increase on carbon metabolism and dissolved organic carbon (DOC) fluxes in a community dominated by the seagrass *Cymodocea nodosa*. *PLoS one*, 14(1), e0210386.
- Eppley, R. W., & Peterson, B. J. (1979). Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282(5740), 677-680.
- Federation, W. E., & Aph Association. (2005). 5210 Biochemical Oxygen Demand (BOD). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 21.
- Fennel, K., Alin, S., Barbero, L., Evans, W., Bourgeois, T., Cooley, S., Dunne, J., Feely, R. A., Hernandez-Ayon, J. M., Hu, X., Lohrenz, S., Muller-Karger, F., Najjar, R., Robbins, L., Shadwick, E., Siedlecki, S., Steiner, N., Sutton, A., Turk, D., Vlahos, P. & Wang, Z. A. (2019). Carbon cycling in the North American coastal ocean: a synthesis. *Biogeosciences*, 16(6), 1281-1304.
- Fourqurean, J. W., Duarte, C. M., Kennedy, H., Marbà, N., Holmer, M., Mateo, M. A., Apostolaki E. T., Kendrick, G. A., Krause-Jensen D., McGlathery K. J. & Serrano O. et al. (2012). Seagrass ecosystems as a globally significant carbon stock. *Nat. Geosci.* 5, 505-509.
- Frankignoulle, M., & Bouquegneau, J. M. (1987). Seasonal variation of the diel carbon budget of a marine macrophyte ecosystem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 38, 197-199.
- Fredette, T. J., & Diaz, R. J. (1990). Secondary production within a seagrass bed (*Zostera marina* and *Ruppia maritima*) in lower Chesapeake Bay. *Estuaries*, 13(4), 431-440.

- Gazeau, F., Duarte, C. M., Gattuso, J. P., Barrón, C., Navarro, N., Ruiz, S., ... & Borges, A. V. (2005). Whole-system metabolism and CO₂ fluxes in a Mediterranean Bay dominated by seagrass beds (Palma Bay, NW Mediterranean). *Biogeosciences*, 2(1), 43-60.
- Geraldi, N. R., Ortega, A., Serrano, O., Macreadie, P. I., Lovelock, C. E., Krause-Jensen, D., Kennedy, D., Lavery, P. S., Pace, M. L., Kaal, J. & Duarte, C. M. (2019). Fingerprinting blue carbon: rationale and tools to determine the source of organic carbon in marine depositional environments. *Frontiers in Marine Science*, 263.
- Hansell, D. A. (2002). DOC in the global ocean carbon cycle. In *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. D.A. Hansell and Carlson pp. 685-715. Academic Press.
- Hansell, D. A. (2013). Recalcitrant dissolved organic carbon fractions. *Annual review of marine science*, 5, 421-445.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (1998). Deep ocean gradients in dissolved organic carbon concentrations. *Nature*, 395(6699), 263-266.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (2001). Marine dissolved organic matter and the carbon cycle. *Oceanography*, 14(4), 41-49.
- Hansell, D. A., Carlson, C. A., Repeta, D. J., & Schlitzer, R. (2009). Dissolved organic matter in the ocean: A controversy stimulates new insights. *Oceanography*, 22(4), 202-211.
- Hansen, J. W., Thamdrup, B., & Jørgensen, B. B. (2000). Anoxic incubation of sediment in gas-tight plastic bags: a method for biogeochemical process studies. *Marine Ecology Progress Series*, 208, 273-282.
- Harmelin-Vivien, M., Loizeau, V., Mellon, C., Beker, B., Arlhac, D., Bodiguel, X., ... & Salen-Picard, C. (2008). Comparison of C and N stable isotope ratios between surface particulate organic matter and microphytoplankton in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Continental Shelf Research*, 28(15), 1911-1919.
- Hartog, C. D., & Kuo, J. (2007). Taxonomy and biogeography of seagrasses. In *Seagrasses: biology, ecology and conservation* (pp. 1-23). Springer, Dordrecht.
- He, W., Chen, M., Schlautman, M. A., & Hur, J. (2016). Dynamic exchanges between DOM and POM pools in coastal and inland aquatic ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 551, 415-428.
- Heber, U., Neimanis, S., Siebke, K., Schönknecht, G., & Katona, E. (1992). Chloroplast energization and oxidation of P700/plastocyanin in illuminated leaves at reduced levels of CO₂ or oxygen. *Photosynthesis research*, 34(3), 433-447.
- Heck Jr, K. L., Hays, G., & Orth, R. J. (2003). Critical evaluation of the nursery role hypothesis for seagrass meadows. *Marine Ecology Progress Series*, 253, 123-136.
- Hedges, J. I. (1992). Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine chemistry*, 39(1-3), 67-93.
- Hemminga, M. A., & Duarte, C. M. (2000). *Seagrass ecology*. Cambridge University Press.

- Hertkorn, N., Harir, M., Koch, B. P., Michalke, B., & Schmitt-Kopplin, P. (2013). High-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry: powerful discovery tools for the molecular level characterization of marine dissolved organic matter. *Biogeosciences*, 10(3), 1583-1624.
- Holmer, M., & Olsen, A. B. (2002). Role of decomposition of mangrove and seagrass detritus in sediment carbon and nitrogen cycling in a tropical mangrove forest. *Marine ecology progress series* (Vol. 230, pp. 87-101).
- Houghton, R. A. (2005). The contemporary carbon cycle. *Biogeochemistry*, 8, 473-513.
- Hunter, C. N. (2006). Particulate organic carbon, nitrogen and total suspended matter methodologies, protocols and Analyses used in the development of ocean color product algorithms. Tech. Pub. 06, 1.
- Invers, O., Romero, J., & Pérez, M. (1997). Effects of pH on seagrass photosynthesis: a laboratory and field assessment. *Aquatic Botany*, 59(3-4), 185-194.
- Invers, O., Zimmerman, R. C., Alberte, R. S., Pérez, M., & Romero, J. (2001). Inorganic carbon sources for seagrass photosynthesis: an experimental evaluation of bicarbonate use in species inhabiting temperate waters. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 265(2), 203-217.
- Jakobsen, H. H., & Markager, S. (2016). Carbon-to-chlorophyll ratio for phytoplankton in temperate coastal waters: Seasonal patterns and relationship to nutrients. *Limnology and Oceanography*, 61(5), 1853-1868.
- Jensen, S. I., Kühl, M., & Priemé, A. (2007). Different bacterial communities associated with the roots and bulk sediment of the seagrass *Zostera marina*. *FEMS microbiology ecology*, 62(1), 108-117.
- Jiao, N., Herndl, G. J., Hansell, D. A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S. W., ... & Azam, F. (2010). Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nature Reviews Microbiology*, 8(8), 593-599.
- Judd, K. E., Crump, B. C., & Kling, G. W. (2007). Bacterial responses in activity and community composition to photo-oxidation of dissolved organic matter from soil and surface waters. *Aquatic Sciences*, 69(1), 96-107.
- Junk, W. J., Bayley, P. B., & Sparks, R. E. (1989). The flood pulse concept in river-floodplain systems. *Canadian special publication of fisheries and aquatic sciences*, 106(1), 110-127.
- Kalchev, R. K., Beshkova, M. B., Boumbarova, C. S., Tsvetkova, R. L., & Sais, D. (1996). Some allometric and non-allometric relationships between chlorophyll-a and abundance variables of phytoplankton. *Hydrobiologia*, 341(3), 235-245.
- Kennedy, H., Beggins, J., Duarte, C. M., Fourqurean, J. W., Holmer, M., Marbà, N., & Middelburg, J. J. (2010). Seagrass sediments as a global carbon sink: Isotopic constraints. *Global biogeochemical cycles*, 24(4).
- Krause-Jensen, D., & Duarte, C. M. (2016). Substantial role of macroalgae in marine carbon sequestration. *Nature Geoscience*, 9(10), 737-742.

- Kuo, J., & Hartog, C. D. (2007). Seagrass morphology, anatomy, and ultrastructure. In *Seagrasses: biology, ecology and conservation* (pp. 51-87). Springer, Dordrecht.
- Le Moigne, F. A. (2019). Pathways of organic carbon downward transport by the oceanic biological carbon pump. *Frontiers in Marine Science*, 634.
- Lee, C. L., Huang, Y. H., Chung, C. Y., Hsiao, S. C., & Lin, H. J. (2015). Herbivory in multi-species, tropical seagrass beds. *Marine Ecology Progress Series*, 525, 65–80.
- Leenheer, J.A., Croue, J.-P., (2003). Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18Ae26A.
- Les, D. H., Cleland, M. A., & Waycott, M. (1997). Phylogenetic studies in Alismatidae, II: evolution of marine angiosperms (seagrasses) and hydrophily. *Systematic Botany*, 443-463.
- Lorenzen, C. J. (1967). Determination of chlorophyll and phaeo-pigments: spectrophotometric equations. *Limnology and oceanography*, 12(2), 343-346.
- Maberly, S. C. (1990). Exogenous sources of inorganic carbon for photosynthesis by marine macroalgae 1. *Journal of Phycology*, 26(3), 439-449.
- Mackenzie, F. T., Lerman, A., & Andersson, A. J. (2004). Past and present of sediment and carbon biogeochemical cycling models. *Biogeosciences*, 1(1), 11-32.
- Macreadie, P. I., Allen, K., Kelaher, B. P., Ralph, P. J., & Skilbeck, C. G. (2012). Paleoreconstruction of estuarine sediments reveal human-induced weakening of coastal carbon sinks. *Global Change Biology*, 18(3), 891-901.
- Macreadie, P. I., Baird, M. E., Trevathan-Tackett, S. M., Larkum, A. W. D., & Ralph, P. J. (2014). Quantifying and modelling the carbon sequestration capacity of seagrass meadows—a critical assessment. *Marine pollution bulletin*, 83(2), 430-439.
- Macreadie, P.I., Anton, A., Raven, J.A., Beaumont, N., Connolly, R.M., Friess, D.A., Kelleway, J.J., Kennedy, H., Kuwae, T., Lavery, P.S., Lovelock, C.E., Smale, D.A., Apostolaki, E. T., Atwood, T.B., Baldock, J., Bianchi, T.S., Chmura, G.L., Eyre, B. D., Fourqurean, J.W., Hall-Spencer, J. M., Huxham, H., Hendriks, I.E., Krause-Jensen, D., Laffoley, D., Luisetti, T., Marba, N., Masque, P., McGlathery, K.J., Megonigal, J.P., Murdiyarsa, D., Russell, B.D., Santos, R., Serrano, O., Silliman, B.R., Watanabe, K., & Duarte, C.M. (2019). The future of Blue Carbon science. *Nature communications*, 10(1), 1-13.
- Madsen, T. V., & Sand-Jensen, K. A. J. (1991). Photosynthetic carbon assimilation in aquatic macrophytes. *Aquatic Botany*, 41(1-3), 5-40.
- Maie, N., Jaffé, R., Miyoshi, T., & Childers, D. L. (2006). Quantitative and qualitative aspects of dissolved organic carbon leached from senescent plants in an oligotrophic wetland. *Biogeochemistry*, 78(3), 285-314.
- Martin, D. F. (1972). *Marine chemistry: analytical methods*. Marine chemistry: analytical methods. New York.
- Mateo, M. Á., Sánchez-Lizaso, J. L., & Romero, J. (2003). *Posidonia oceanica* 'banquettes': a preliminary assessment of the relevance for meadow carbon and nutrients budget. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56(1), 85-90.

- McLeod, E., Chmura, G. L., Bouillon, S., Salm, R., Björk, M., Duarte, C. M., Lovelock, C., Schlesinger, W., & Silliman, B. R. (2011). A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9(10), 552-560.
- Mellbrand, K., Lavery, P. S., Hyndes, G., & Hambäck, P. A. (2011). Linking land and sea: different pathways for marine subsidies. *Ecosystems*, 14(5), 732-744.
- Middelboe, M., & Lyck, P. G. (2002). Regeneration of dissolved organic matter by viral lysis in marine microbial communities. *Aquatic Microbial Ecology*, 27(2), 187-194.
- Millero, F. J. (2007). The marine inorganic carbon cycle. *Chemical reviews*, 107(2), 308-341.
- Mohr, F. (1862). *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode: Nach eigenen Versuchen und systematisch dargestellt: Für Chemiker, Ärzte und Pharmaceuten, Berg-u. Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc.; Mit angehängten Berechnungstabellen.* Vieweg.
- Moore, K. A., & Short, F. T. (2007). *Zostera: biology, ecology, and management.* In *Seagrasses: biology, ecology and conservation* (pp. 361-386). Springer, Dordrecht.
- Moran, M. A., & Zepp, R. G. (1997). Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnology and oceanography*, 42(6), 1307-1316.
- Mostofa, K. M., Liu, C. Q., Sakugawa, H., Vione, D., Minakata, D., & Wu, F. (2013). Photoinduced and microbial generation of hydrogen peroxide and organic peroxides in natural waters. In *Photobiogeochemistry of Organic Matter* (pp. 139-207). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Murphy, J. A. M. E. S., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 27, 31-36.
- Nellemann, C., & Corcoran, E. (Eds.). (2009). *Blue carbon: the role of healthy oceans in binding carbon: a rapid response assessment.* UNEP/Earthprint.
- Ogawa, H., Amagai, Y., Koike, I., Kaiser, K., & Benner, R. (2001). Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. *Science*, 292(5518), 917-920.
- Olivé, I., Silva, J., Costa, M. M., & Santos, R. (2016). Estimating seagrass community metabolism using benthic chambers: the effect of incubation time. *Estuaries and Coasts*, 39(1), 138-144.
- Olson, J.S., Garrels, R.M., Berner, R.A., Armentano, T.V., Dyer, M.I. and Taalon, D.H. (1985). The natural carbon cycle. In: J.R. Trabalka (Editor), *Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle.* US Department of Energy, Washington, DC, pp. 175-213.
- Oram, B. (2011). *Total Phosphorus and Phosphate Impact on Surface Waters.* Wilkes University Center for Environmental Quality Environmental Engineering and Earth Sciences Phosphates and Water Quality, 1-5.

- Orellana, M.V., Leck, C., (2015). Chapter 9 - marine microgels. In: Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (Eds.). *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Academic Press. pp. 451-480.
- Orth, R. J., Carruthers, T. J., Dennison, W. C., Duarte, C. M., Fourqurean, J. W., Heck, K. L., ... & Williams, S. L. (2006). A global crisis for seagrass ecosystems. *Bioscience*, 56(12), 987-996.
- Ouisse, V., Migné, A., & Davoult, D. (2014). Comparative study of methodologies to measure in situ the intertidal benthic community metabolism during immersion. *Estuarine, coastal and shelf science*, 136, 19-25.
- Pagano, T., Bida, M., & Kenny, J. E. (2014). Trends in levels of allochthonous dissolved organic carbon in natural water: a review of potential mechanisms under a changing climate. *Water*, 6(10), 2862-2897.
- Pearlman S.R., Costa H.S., Jung R.A., McKeown J.J., H.E. Pearson (1995). Solids (section 2540) A.D. Eaton, L.S. Clesceri, A.E. Greenberg (Eds.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 1015 Fifteenth Street, NW, Washington, DC 20005, USA. pp. 2-53–2 64.
- Poschenrieder, C., Fernández, J. A., Rubio, L., Pérez, L., Terés, J., & Barceló, J. (2018). Transport and use of bicarbonate in plants: current knowledge and challenges ahead. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(5), 1352.
- Prentice, I. C., Farquhar, G. D., Fasham, M. J. R., Goulden, M. L., Heimann, M., Jaramillo, V. J., H.S. Kheshgi, C. Le Quéré, R.J. Scholes, D.W.R. Wallace, D. Archer, M.R. Ashmore, Olivier Aumont, D. Baker, M. Battle, M. Bender, L.P. Bopp, P. Bousquet, K. Caldeira, P. Ciais, P.M. Cox, W. Cramer, F. Dentener, I.G. Enting, C.B. Field, P. Friedlingstein, E.A. Holland, R.A. Houghton, J.I. House, A. Ishida, A.K. Jain, I.A. Janssens, F. Joos, T. Kaminski, C.D. Keeling, R.F. Keeling, D.W. Kicklighter, K.E. Kohfeld, W. Knorr, R. Law, T. Lenton, K. Lindsay, E. Maier-Reimer, A.C. Manning, R.J. Mearns, A.D. Mcguire, J.M. Melillo, R. Meyer, M. Mund, J.C. Orr, S. Piper, K. Plattner, P.J. Rayner, S. Sitch, R. Slater, S. Taguchi, P.P. Tans, H.Q. Tian, M.F. Weirig T., Whorf A. & Yool, A. (2001). The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. *Climate change 2001: the scientific basis*, Intergovernmental panel on climate change. hal-03333974.
- Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F. T., Gruber, N., Janssens, I. A., Goussens G. Laruelle, Lauerwald, R., Luyssaert, S., J. Andersson A, Arndt, S., Arnosti, C., Alberto V. Borges, W. Dale, A. W., Gallego-Sala, A., Goddérís, Y., Nicolas Goossens, N., Hartmann J., Heinze C., Ilyina T., , Douglas F., LaRowe, J., E., Leifeld E, Filip J. R. Meysman, Munhoven G., Raymond, P.,A., Spahni R., Suntharalingam P. & Thullner, M. (2013). Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature geoscience*, 6(8), 597-607.
- Regnier, P., Resplandy, L., Najjar, R. G., & Ciais, P. (2022). The land-to-ocean loops of the global carbon cycle. *Nature*, 603(7901), 401-410.
- Reynolds, C. S. (2006). *The ecology of phytoplankton*. Cambridge University Press.
- Riley, J. P. (1953). The spectrophotometric determination of ammonia in natural waters with particular reference to seawater. *Analytica Chimica Acta*, 9, 575-589.

- Rodríguez-Zúñiga, U. F., Milori, D. M. B. P., Da Silva, W. T. L., Martin-Neto, L., Oliveira, L. C., & Rocha, J. C. (2008). Changes in optical properties caused by UV-irradiation of aquatic humic substances from the Amazon River basin: seasonal variability evaluation. *Environmental science & technology*, 42(6), 1948-1953.
- Romera-Castillo, C., Pinto, M., Langer, T. M., Álvarez-Salgado, X. A., & Herndl, G. J. (2018). Dissolved organic carbon leaching from plastics stimulates microbial activity in the ocean. *Nature communications*, 9(1), 1-7.
- Santos, R., Silva, J., Alexandre, A., Navarro, N., Barrón, C., & Duarte, C. M. (2004). Ecosystem metabolism and carbon fluxes of a tidally-dominated coastal lagoon. *Estuaries*, 27(6), 977-985.
- Sarmiento, J. L., & Sundquist, E. T. (1992). Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature*, 356(6370), 589-593.
- Sfriso, A. (2010). Chlorophyta multicellulari e fanerogame acquatiche. Ambienti di transizione italiani e litorali adiacenti. I Quaderni di ARPA. ARPA Emilia-Romagna, Bologna, Odoxa srl, pp. 320.
- Sfriso, A. (2010). Chlorophyta multicellulari e fanerogame acquatiche. Ambienti di transizione italiani e litorali adiacenti. I Quaderni di ARPA. ARPA Emilia-Romagna, Bologna, Odoxa srl, pp.256.
- Sfriso, A., & Facca, C. (2007). Distribution and production of macrophytes and phytoplankton in the lagoon of Venice: comparison of actual and past situation. In *Lagoons and coastal wetlands in the global change context: Impacts and management issues* (pp. 71-85). Springer, Dordrecht.
- Sfriso, A., Buosi, A., Sciuto, K., Wolf, M., Tomio, Y., Juhmani, A. S. F., & Sfriso, A. A. (2022). Effect of ecological recovery on macrophyte dominance and production in the Venice Lagoon. *Frontiers in Marine Science*, 672.
- Sfriso, A., Buosi, A., Tomio, Y., Juhmani, A. S., Chiesa, S., Greco, M., ... & Sfriso, A. A. (2020). Sediment carbon variations in the venice lagoon and other transitional water systems of the northern adriatic sea. *Water*, 12(12), 3430.
- Sfriso, A., Facca, C., Bonometto, A., & Boscolo, R. (2014). Compliance of the macrophyte quality index (MaQI) with the WFD (2000/60/EC) and ecological status assessment in transitional areas: The Venice lagoon as study case. *Ecological indicators*, 46, 536-547.
- Sfriso, A., Facca, C., Ceoldo, S., Silvestri, S., & Ghetti, P. F. (2003). Role of macroalgal biomass and clam fishing on spatial and temporal changes in N and P sedimentary pools in the central part of the Venice lagoon. *Oceanologica Acta*, 26(1), 3-13.
- Sfriso, A., Favaretto, M., Ceoldo, S., Facca, C., & Marcomini, A. (2005). Organic carbon changes in the surface sediments of the Venice lagoon. *Environment international*, 31(7), 1002-1010.
- Sfriso, A., Facca, & Marcomini, A. (2005). Sedimentation rates and erosion processes in the lagoon of Venice. *Environment International*, 31(7), 983-992.

- Sfriso, A., Facca, Ceoldo, S. & Marcomini, A. (2005). Recording the occurrence of trophic level changes in the lagoon of Venice over the '90s. *Environment international*, 31(7), 993-1001.
- Short, F. T., & Duarte, C. M. (2001). Methods for the measurement of seagrass growth and production. *Global seagrass research methods*, 2001, 155-198.
- Short, F. T., & Frederick, T. (2003). *World atlas of seagrasses*. Univ of California Press.
- Short, F. T., & Short, C. A. (1984). The seagrass filter: purification of estuarine and coastal waters. In *The estuary as a filter* (pp. 395-413). Academic Press.
- Short, F. T., Coles, R. G., & Pergent-Martini, C. (2001). Global seagrass distribution. *Global seagrass research methods*, 5, 30.
- Short, F., Carruthers, T., Dennison, W., & Waycott, M. (2007). Global seagrass distribution and diversity: a bioregional model. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 350(1-2), 3-20.
- Sillanpää, M. (2014). *Natural organic matter in water: Characterization and treatment methods*. Butterworth-Heinemann.
- Silva, J., Feijóo, P., & Santos, R. (2008). Underwater measurements of carbon dioxide evolution in marine plant communities: A new method. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78(4), 827-830.
- Smith, S. V., & Hollibaugh, J. T. (1993). Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. *Reviews of Geophysics*, 31(1), 75-89.
- Solorzano, L. (1969). Determination of ammonia in natural waters by the phenylhypochlorite method. This research was fully supported by US Atomic Energy Commission Contract No. ATS (11-1) GEN 10, PA 20. *Limnology and oceanography*, 14(5), 799-801.
- Strickland, J. D., & Parsons, T. R. (1972). A practical handbook of seawater analysis. In: *Fisheries Research Board Bulletin* (Vol. 167). Fisheries Research Board
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1981). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons. pp. 163-168.
- Sugimura, Y., & Suzuki, Y. (1988). A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry*, 24(2), 105-131.
- Sun, J., & Liu, D. (2003). Geometric models for calculating cell biovolume and surface area for phytoplankton. *Journal of plankton research*, 25(11), 1331-1346.
- Suttle, C. A. (2005). Viruses in the sea. *Nature*, 437(7057), 356-361.
- Tan, K. H. (2003). *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. CRC press.
- Tarquinio, F., Hyndes, G. A., Laverock, B., Koenders, A., & Sävström, C. (2019). The seagrass holobiont: understanding seagrass-bacteria interactions and their role in seagrass ecosystem functioning. *FEMS microbiology letters*, 366(6), fnz057.

- Tomio, Y. (2017). Valutazione del grado di ricolonizzazione di fanerogame acquatiche in Laguna Nord: accrescimenti e benefici ambientali. Università Ca' Foscari Venezia.
- Tranvik, L. J., & Bertilsson, S. (2001). Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth. *Ecology Letters*, 4(5), 458-463.
- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., ... & Weyhenmeyer, G. A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and oceanography*, 54(6part2), 2298-2314.
- Trevathan-Tackett, S. M., Macreadie, P. I., Sanderman, J., Baldock, J., Howes, J. M., & Ralph, P. J. (2017). A global assessment of the chemical recalcitrance of seagrass tissues: implications for long-term carbon sequestration. *Frontiers in Plant Science*, 8(925).
- Turnewitsch, R., Springer, B. M., Kiriakoulakis, K., Vilas, J. C., Arístegui, J., Wolff, G., ... & Waniek, J. J. (2007). Determination of particulate organic carbon (POC) in seawater: The relative methodological importance of artificial gains and losses in two glass-fiber-filter-based techniques. *Marine Chemistry*, 105(3-4), 208-228.
- Uthermohl, H. (1958). Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. *Mitt int Verein Limnol* 9, 1–38.
- Verdugo, P., Alldredge, A. L., Azam, F., Kirchman, D. L., Passow, U., & Santschi, P. H. (2004). The oceanic gel phase: a bridge in the DOM–POM continuum. *Marine Chemistry*, 92(1-4), 67-85.
- Volkman, J. K., & Tanoue, E. (2002). Chemical and biological studies of particulate organic matter in the ocean. *Journal of oceanography*, 58(2), 265-279.
- Wagner, S., Schubotz, F., Kaiser, K., Hallmann, C., Waska, H., Rossel, P. E., ... & Galy, V. (2020). Soothsaying DOM: a current perspective on the future of oceanic dissolved organic carbon. *Frontiers in marine science*, 7, 341.
- Wallace, W. J. (1974). The development of the chlorinity/salinity concept in oceanography (Vol. 7). Elsevier.
- Wangersky, P. J. (1993). Dissolved organic carbon methods: a critical review. *Marine chemistry*, 41(1-3), 61-74.
- Wetzel, R. G., Hatcher, P. G., & Bianchi, T. S. (1995). Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography*, 40(8), 1369-1380.
- Winkler, L. W. (1888). The determination of dissolved oxygen in water. Berlin DeutChem Gas, 21, 2843-2855.
- Wood, E. D., Armstrong, F. A. J., & Richards, F. A. (1967). Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 47(1), 23-31.
- Wylie, L., Sutton-Grier, A. E., & Moore, A. (2016). Keys to successful blue carbon projects: lessons learned from global case studies. *Marine Policy*, 65, 76-84.

Ziegler, S., & Benner, R. (1999). Dissolved organic carbon cycling in a subtropical seagrass-dominated lagoon. *Marine Ecology Progress Series*, 180, 149-160.

Zimmermann, C. F., Keefe, C. W., & Bashe, J. (1997). Method 440.0: Determination of Carbon and Nitrogen in Sediments and Particulates of Estuarine/Coastal Waters Using Elemental Analysis. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory.

Zou, Y. F., Chen, K. Y., & Lin, H. J. (2021). Significance of belowground production to the long-term carbon sequestration of intertidal seagrass beds. *Science of the Total Environment*, 800.