



Università degli Studi della Tuscia di Viterbo
Dipartimento di Scienze Ecologiche e Biologiche

Corso di Dottorato di Ricerca in
Ecologia e gestione sostenibile delle risorse ambientali - XXX Ciclo

La radiazione fotosinteticamente attiva (PAR) nel
Mediterraneo centrale: misure, relazioni con nubi, aerosol e
applicazione a studi sulla produzione primaria

(s.s.d. BIO/07)

Tesi di dottorato di:

Dott.ssa Pamela Trisolino

Tutor

Prof. Giuseppe Nascetti

Coordinatore del corso

Prof.ssa Roberta Cimmaruta

Co-Tutor

Dott. Alcide Giorgio di Sarra

A.A. 2016/17

Riassunto

“La radiazione fotosinteticamente attiva (PAR) nel Mediterraneo centrale: misure, relazioni con nubi, aerosol e applicazione a studi sulla produzione primaria”.

La ricerca svolta durante il triennio del Dottorato si è focalizzata essenzialmente a studiare caratteristiche e ruolo della radiazione fotosinteticamente attiva PAR (Photosynthetically Active Radiation), ovvero quella componente della radiazione solare implicata nei processi fotosintetici e compresa fra 400 e 700 nm. Le misure PAR sono necessarie in tutti i modelli per la stima della produzione primaria e, nonostante la sua importanza, non esiste una rete di misure al suolo dedicata, ma viene spesso parametrizzata da misure di radiazione solare o da stime satellitari. Il presente lavoro ha utilizzato misure acquisite presso la Stazione di Osservazioni Climatiche dell'ENEA sull'isola di Lampedusa (35.52°N, 12.63°E; <http://www.lampedusa.enea.it>), nel Mediterraneo centrale dal 2002 al 2016. Lampedusa, per la sua posizione geografica, è un sito interessante in quanto è rappresentativa di un ambiente marino, è caratterizzata da lunghi periodi con condizioni di cielo sereno ed è spesso interessata da eventi di trasporto atmosferico desertico provenienti dal Sahara.

Uno degli obiettivi di questo lavoro di tesi è stato quello di sviluppare una metodologia che consentisse di ottenere misure di lungo periodo e calibrate in situ, utili anche per le calibrazioni dei dati satellitari e gli studi in ambiente marino.

La metodologia sviluppata ha coinvolto le misurazioni dei radiometri MFRSR (Multifilter Rotating Shadowband Radiometer) aventi quattro delle bande di acquisizione ricadenti all'interno dell'intervallo spettrale PAR, combinate linearmente al fine di ottenere dei coefficienti in grado di restituire misure calibrate PAR in differenti condizioni atmosferiche, sia nella componente globale che in quella diffusa. In questo lavoro è stato fornito un importante contributo sulla componente diffusa dell'irradianza PAR, la quale, secondo recenti studi, sembra avere un ruolo importante nei processi di produzione primaria. I lavori e le misure disponibili però sono carenti e del tutto assenti nel Mediterraneo centrale.

Al fine di comprendere gli effetti di nubi e aerosol sulla modulazione dell'irradianza PAR, sono state ricavate una serie di proprietà ottiche delle nubi, da dati satellitari, e degli aerosol, utilizzando misure in situ e implementando alcune metodologie esistenti. Le serie di lungo periodo sono state così analizzate evidenziandone la variabilità, il rapporto con la radiazione solare e mettendo in evidenza gli effetti provocati dalle nubi e dagli aerosol atmosferici. Queste analisi hanno condotto all'implementazione della metodologia per derivare serie PAR in condizioni di cielo sereno a partire da misure acquisite in giornate parzialmente nuvolose, utili per studiare l'effetto delle nubi.

Per quanto attiene agli aerosol atmosferici, il contributo del presente lavoro di ricerca ha portato a determinare le proprietà ottiche inserendo delle correzioni ad alcune metodologie già applicate, come avvenuto ad esempio per la determinazione dell'albedo di scattering singolo. I valori di questo parametro sono stati calcolati per l'intero periodo oggetto di studio tenendo conto della diffusione in avanti della radiazione causata da particelle di grande dimensione in atmosfera, come quelle desertiche.

I dati disponibili hanno consentito anche di determinare l'effetto radiativo degli aerosol sia sulla componente globale che su quella diffusa dell'irradianza PAR, con un contributo anche nell'ambito degli studi sul clima. Queste

informazioni sulla componente globale PAR sono state determinate per la prima volta nel sito di Lampedusa, e costituiscono il primo studio effettuato sulla componente diffusa per la quale, a nostra conoscenza, non esistono analisi precedenti.

Infine, con lo scopo di applicare le metodologie sviluppate ed investigare e quantificare il ruolo della radiazione PAR in relazione alla produzione primaria nel Mediterraneo, ai contributi atmosferici ed a parametri marini quali l'estensione della zona eufotica, la disponibilità dei nutrienti, ecc., dal 22 maggio al 10 giugno è stata realizzata la campagna di misure PAMELA (Photosynthetic Actinic radiation Modulation Experiment at LAmPedusa) presso la Stazione di Osservazioni Climatiche e presso l'Osservatorio Oceanografico (boa oceanografica situata a circa 3 miglia a Sud-Ovest rispetto a Lampedusa) dell'ENEA in collaborazione con l'Area Marina Protetta delle Isole Pelagie ed i Dipartimenti di Chimica e Biologia dell'Università di Firenze. La campagna ha portato all'acquisizione di numerosi campioni e misure chimico-fisiche e biologiche sia in atmosfera che in mare.

I risultati preliminari ottenuti hanno fornito contributi interessanti riguardanti l'irradianza scalare PAR nella colonna d'acqua, con la determinazione dei coefficienti di attenuazione verticale k_0 e della profondità della zona eufotica. Le analisi biologiche hanno fornito le informazioni riguardanti la biomassa fitoplanctonica con misure di concentrazione della clorofilla a, la determinazione dei coefficienti di assorbimento da parte del fitoplancton ma anche della sostanza organica disciolta e delle particelle non algali. Sono state inoltre determinate le concentrazioni dei nutrienti disponibili, utili nella determinazione del grado di oligotrofia dell'area di studio e dell'eventuale presenza di elementi limitanti. E' disponibile anche la composizione pigmentaria del popolamento fitoplanctonico, che ha fornito le prime indicazioni sulla tipologia dei gruppi algali presenti. Le analisi chimiche, con una metodologia implementata dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, hanno fornito le prime informazioni sui metalli presenti nelle acque superficiali, con particolare attenzione per il Fe, ritenuto uno dei fattori limitanti nel processo fotosintetico e contenuto negli aerosol desertici. Infine, durante la campagna sono state effettuate misure di fluorescenza da cui sono stati ricavati i parametri delle curve di fotosintesi-irradianza utili ad ottenere una prima stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla clorofilla a.

La campagna di misure ha gettato le basi per la caratterizzazione delle condizioni di fondo del sito, dal momento che durante la campagna di misure le condizioni ambientali si sono mantenute piuttosto stabili e non si sono verificati eventi di deposizione rilevanti. Inoltre ha fornito un importante contributo nella caratterizzazione ambientale sia a livello chimico-fisico che biologico, con possibili ulteriori sviluppi nella comprensione degli effetti dovuti all'apporto di nutrienti da parte degli eventi di deposizione atmosferica e dello stato fisiologico della popolazione fitoplanctonica, avente effetti nelle emissioni di solfati in atmosfera agenti da nuclei di condensazione delle nubi.

1. INTRODUZIONE	3
1.1. IL MEDITERRANEO E LE PRINCIPALI FORZANTI SUGLI ECOSISTEMI	3
1.1.1. BREVE PANORAMICA DELLA CIRCOLAZIONE TERMOALINA A DIFFERENTI SCALE SPAZIALI E TEMPORALI	3
1.1.2. I NUTRIENTI	5
1.1.3. TEMPERATURA ED ACIDIFICAZIONE DEL MARE	6
1.1.4. RADIAZIONE SOLARE E PAR	7
1.2. LA MODULAZIONE DELLA RADIAZIONE PAR DA PARTE DELL'ATMOSFERA	9
1.2.1. COMPOSIZIONE DELL'ATMOSFERA	9
1.2.2. LE NUBI: TIPOLOGIE E PROPRIETÀ	10
1.2.3. TIPI DI AEROSOL	13
1.2.4. INTERAZIONI AEROSOL E RADIAZIONE	14
1.2.4.1. Spessore ottico	15
1.2.4.2. Esponente di Ångström	16
1.2.4.3. Albedo di Singolo Scattering	16
1.2.4.4. Funzione di fase	17
1.2.4.5. Forcing radiativo e albedo	18
1.3. PAR E PRODUZIONE PRIMARIA	20
1.3.1. EQUAZIONE DELLA PRODUZIONE PRIMARIA	20
1.3.2. CRITICITÀ DEL MEDITERRANEO	22
1.4. AREA DI STUDIO E LAMPEDUSA	24
1.5. OBIETTIVI DELLA TESI	25
2. SVILUPPO DI UN METODO PER LA DETERMINAZIONE DI PAR GLOBALE E DIFFUSA	26
2.1. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	26
2.1.1. SENSORE PAR LI-190	26
2.1.2. RADIOMETRO MFRSR	27
2.2. METODOLOGIA PER LA DETERMINAZIONE DELL'IRRADIANZA PAR DA MFRSR	28
2.3. VERIFICA DELLA METODOLOGIA	29
2.4. CASI DI STUDIO	34
3. EVOLUZIONE E VARIABILITÀ DEL PAR NEL MEDITERRANEO CENTRALE	36
3.1. DETERMINAZIONE DI SERIE DI LUNGO PERIODO DI MISURE PAR ED INCERTEZZE	36
3.1.1. SENSORI PAR DISPONIBILI ED INTERCALIBRAZIONE	38
3.1.2. DEGRADAZIONE DEI SENSORI PAR	39
3.2. DETERMINAZIONE DELL'IRRADIANZA PAR DI CIELO SERENO	40
3.3. RISULTATI, ANALISI E DISCUSSIONE	41
3.3.1. EVOLUZIONE DI LUNGO PERIODO DI PAR GLOBALE E DIFFUSA	41
3.3.2. EVOLUZIONE DEL RAPPORTO TRA PAR E RADIAZIONE SOLARE.	42
3.3.3. EVOLUZIONE E VARIABILITÀ INTERANNUALE DELL'IRRADIANZA PAR DI CIELO SERENO	44

4. RUOLO DI NUBI ED AEROSOL NELLA MODULAZIONE PAR	47
4.1. DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ OTTICHE DEGLI AEROSOL	47
4.1.1.DETERMINAZIONE DEI VALORI DI ALBEDO DI SINGOLO SCATTERING	47
4.1.2.CORREZIONE DEL RAPPORTO DIFFUSA-DIRETTA PER L'EFFETTO DELLO SCATTERING IN AVANTI	48
4.2. DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ DELLE NUBI	49
4.2.1.SENSORE MODIS	49
4.2.2.PROPRIETÀ DELLE NUBI UTILIZZATE	51
4.3. RISULTATI, ANALISI E DISCUSSIONE	52
4.3.1.EFFETTO RADIATIVO DELLE NUBI (CRE, NCRE) SULL'IRRADIANZA PAR	52
4.3.2.EFFETTO RADIATIVO DEGLI AEROSOL SULL'IRRADIANZA PAR	56
4.3.3.IRRADIANZA PAR AD ANGOLO ZENITALE FISSO ED EFFICIENZA DI FORCING DEGLI AEROSOL	59
5. CAMPAGNA DI MISURE PAMELA (PHOTOSYNTHETIC ACTINIC RADIATION MODULATION EXPERIMENT AT LAMPEDUSA)	64
5.1. OBIETTIVI PRINCIPALI DELLA CAMPAGNA DI MISURA	64
5.2. AREA DI STUDIO E SITI DI CAMPIONAMENTO	64
5.3. STRUMENTI, MISURE E METODOLOGIE	66
5.3.1.FLUSSO ATTINICO PAR	66
5.3.2.STAZIONE METEO E RADIOSONDAGGI	69
5.3.3.ANALISI CHIMICHE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO	69
5.3.4.ACQUISIZIONE E PREPARAZIONE DI CAMPIONI BIOLOGICI E CHIMICI IN ACQUA DI MARE	70
5.3.4.1. Campioni per l'assorbimento in vivo del fitoplancton	70
5.3.4.2. Campionamento del solido sospeso	72
5.3.4.3. Pigmenti fotosintetici e popolamento fitoplanctonico.	72
5.3.4.1. Campionamento dei nutrienti totali e speciati.	73
5.3.4.2. Campioni per la determinazione del Fe in acqua di mare	74
5.3.5.MISURE CON IL FLUORIMETRO PAM E STIME DEL TASSO DI FOTOSINTESI.	75
6. RISULTATI PRELIMINARI DELLA CAMPAGNA PAMELA	82
6.1. MISURE DI IRRADIANZA PAR E CONDIZIONI ATMOSFERICHE	82
6.2. PROFILI DI FLUSSO ATTINICO PAR IN MARE E ALL'INTERFACCIA ARIA-MARE	88
6.3. RISULTATI PRELIMINARI DALLE ANALISI DEI CAMPIONI CHIMICI	95
6.4. RISULTATI PRELIMINARI DALLE ANALISI DEI CAMPIONI BIOLOGICI	99
6.5. ANALISI DELLE MISURE DI FLUORESCENZA	103
7. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE	106
Ringraziamenti	109
Pubblicazioni relative a questa tesi	110
Bibliografia	112

1. INTRODUZIONE

1.1. IL MEDITERRANEO E LE PRINCIPALI FORZANTI SUGLI ECOSISTEMI

Il Mediterraneo geograficamente è racchiuso fra tre continenti con particolari caratteristiche ambientali tali da renderlo un'area particolarmente ricca in biodiversità e soggetta a forte pressione antropica che ne minaccia gli equilibri ecologici. Le condizioni chimico-fisiche, climatiche e geomorfologiche hanno reso il mar Mediterraneo particolarmente sensibile anche ai cambiamenti climatici.

Diversi sono i fattori che influenzano la biogeochimica e il funzionamento degli ecosistemi tipici del Mediterraneo. La distribuzione degli elementi considerati nutrienti influisce in maniera diretta sui produttori primari, alla base delle reti trofiche, mentre i cosiddetti contaminanti hanno un ruolo nei fenomeni di biomagnificazione. Le forzanti fisiche principali sono identificabili nella circolazione delle masse d'acqua, nella temperatura e nella radiazione solare (The Mermex group, 2011). Un aspetto che sarà approfondito in questa tesi riguarda proprio quest'ultima forzante, la radiazione solare, in particolare la porzione di luce definita PAR (Photosynthetically active radiation; McCree, 1972) che interessa i processi fotosintetici. La radiazione svolge un ruolo chiave perché immette energia nel sistema producendo effetti radiativi, fotochimici e fotobiologici, in particolare sui produttori primari. La radiazione che raggiunge la superficie terrestre subisce delle modificazioni attraversando l'atmosfera, a causa dei processi di assorbimento e diffusione da parte delle molecole, degli aerosol e delle nubi. L'energia che raggiunge la superficie terrestre o che penetra in mare, è quella disponibile per gli importanti processi fotosintetici che la immettono nel comparto biotico e agiscono sui cicli biogeochimici, in primis quello del carbonio. L'anidride carbonica, dopo il vapore acqueo, è il principale gas a effetto serra. Gli studi sulla radiazione solare assumono pertanto particolare rilevanza e interesse sia in ambito ecologico e più strettamente biologico, che in quello della fisica dell'atmosfera e più in particolare per gli studi climatologici.

Gli studi riguardanti la produzione primaria e il clima spesso sono basati su modelli matematici che necessitano di validazione attraverso il confronto con misure in situ. Il presente studio si è focalizzato sulla radiazione PAR. Nonostante la sua importanza per i processi biologici, esistono pochi studi sul comportamento e sulla variabilità della radiazione PAR e manca una rete globale di misure dirette di lungo periodo, specialmente sul mare e specialmente per la componente diffusa. Nei paragrafi che seguono, saranno introdotte le forzanti chimico-fisiche che hanno effetti sulla biogeochimica e sugli ecosistemi del Mediterraneo, e si discuterà in dettaglio della radiazione PAR, per una maggiore comprensione delle finalità e dell'importanza di questo lavoro nell'ambito degli studi ecologici e di modellistica ambientale.

1.1.1. Breve panoramica della circolazione termoalina a differenti scale spaziali e temporali

La complessa struttura orografica e topografica rendono il Mediterraneo un sistema articolato con fenomeni che agiscono a diverse scale spaziali (essenzialmente tre: a scala di bacino, sub-bacino e mesoscala) e temporali, generando quindi effetti diretti sulle dinamiche ecosistemiche. Una prima suddivisione morfologica fraziona il Mediterraneo in due bacini principali, quello occidentale e quello orientale, aventi approssimativamente le medesime dimensioni. Il bacino occidentale è collegato all'oceano Atlantico attraverso lo stretto di Gibilterra, mentre quello orientale è in connessione con il mar Nero attraverso lo stretto dei Dardanelli (dalla fine del XIX secolo il bacino orientale è in comunicazione anche con il mar Rosso attraverso il canale artificiale di Suez). I due

bacini comunicano tra loro soltanto attraverso la soglia morfologica costituita dal canale di Sicilia (profondità di circa 400 m). La complessa topografia e lo schema di circolazione delle masse d'acqua rendono quest'area altamente produttiva e un hotspot di biodiversità.

Il mar Mediterraneo è un bacino con un bilancio idrico negativo a causa delle scarse precipitazioni e dell'elevata evaporazione dovuta principalmente al vento. Il bilancio idrico è mantenuto dall'ingresso di acqua proveniente dall'oceano Atlantico, più fredda ma meno densa (minore salinità rispetto alle acque del Mediterraneo). Questa massa d'acqua fluisce lungo la costa settentrionale africana e si biforca in due flussi, uno che entra nel mar Tirreno e l'altro che attraverso il canale di Sicilia raggiunge il bacino orientale, anche noto come Levantino. Qui a causa della forte evaporazione, l'acqua aumenta la propria salinità e affonda ad una profondità intermedia da dove prende il via una circolazione opposta a quella superficiale, la quale attraversa il canale di Sicilia per fuoriuscire infine dallo stretto di Gibilterra e apportare acqua calda nell'oceano Atlantico (Figura 1a). Tale corrente ha delle ramificazioni che raggiungono anche il mar Adriatico ed il Tirreno, con una circolazione a scala di sub-bacino. Questa massa d'acqua è identificata con l'acronimo LIW (Levantine Intermediate Water). In prossimità dei golfi del Leone e di Trieste, intensi venti di maestrale e di grecale rispettivamente, provocano il raffreddamento e una forte evaporazione generando acque fredde e salate che sprofondano a maggiori profondità e formano due masse d'acqua denominate EMWD (Eastern Mediterranean Deep Water) e WMDW (Western Mediterranean Deep Water). Queste a loro volta generano un sistema di correnti profonde all'interno dei due bacini principali (Figura 1b).

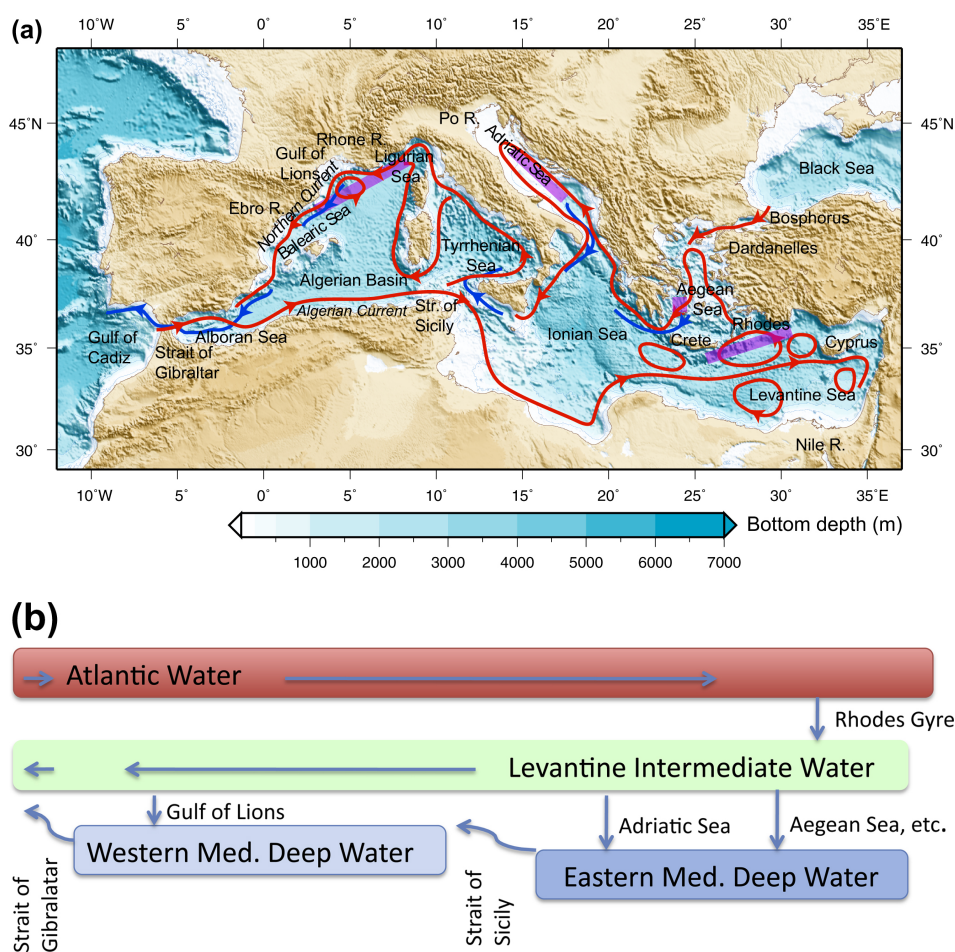


Figura 1 - (a) Schema della circolazione superficiale del mar Mediterraneo: in rosso sono rappresentate le strutture principali, in blu i flussi di acque dense in corrispondenza delle aree di formazione (evidenziate in viola) e dei canali (After Millot & Taupier-Letage (2005) and Robinson et al. (1991); fonte: NOAA NGDC, 2008). (b) Schema verticale della circolazione nel Mediterraneo: le frecce indicano la parte leggera degli strati in grado di fluire sopra le diverse soglie.

Laddove sono presenti delle strozzature a livello morfologico, canali e stretti, le correnti subiscono un'accelerazione, con conseguente intensificazione dei vari fenomeni correlati.

Il canale di Sicilia, interessato da questo studio, è caratterizzato essenzialmente dagli scambi di tre principali masse d'acqua: una corrente superficiale fredda proveniente dall'Atlantico, che si muove verso est ed è denominata MAW (Modified Atlantic Water), una corrente calda e salata stratificata sotto la MAW e che scorre in direzione opposta la LIW, ed infine una corrente profonda fredda e meno salata della LIW, la EMDW.

1.1.2. I nutrienti

Il Mediterraneo è un mare oligotrofico e la circolazione generale influenza direttamente la distribuzione dei nutrienti. Diversi studi hanno trovato differenze ecologiche tra i due bacini principali (Bosc et al., 2004), con quello orientale che mostra una forte stratificazione termica che impedisce il ricircolo e la disponibilità dei nutrienti negli strati più superficiali. La conseguenza è un aumento della profondità in cui lo strato d'acqua raggiunge la massima concentrazione di clorofilla (DCM, deep chlorophyll maximum) e un trasporto verso il bacino occidentale grazie alla LIW, rendendo così il bacino orientale una sorgente di nutrienti (Schroeder et al., 2010). I due bacini importano i nutrienti principalmente in forma organica dalle acque superficiali dei bacini adiacenti. Attraverso il processo di rimineralizzazione della sostanza organica che precipita dalla zona eufotica superficiale in profondità fino a raggiungere e ad entrare nel flusso delle acque intermedie, vi è dunque un trasporto di nutrienti in forma inorganica da Est verso Ovest, quindi dal bacino orientale a quello occidentale e da quello occidentale verso l'Atlantico (Béthoux et al., 1998).

A rendere più complesso questo schema, ci sono le strutture fisiche e le correnti a scala di sub-bacino che consentono il trasporto dei nutrienti localizzati in profondità verso la superficie. Hanno luogo così fioriture fitoplanctoniche localizzate con la conseguente risposta biologica dei livelli trofici superiori (Levy, 2003; Pinca and Dallot, 1995; Licandro et al., 2006; Warren et al., 2004; Panigada et al., 2005).

I fenomeni a mesoscala regolati soprattutto dai flussi atmosferici, si sovrappongono a quelli di scala maggiore e inseriscono una componente stagionale e di breve periodo sulle dinamiche dello strato mescolato e su quelle ecosistemiche.

Nel 1934, Redfield scoprì che il rapporto tra carbonio, azoto e fosforo nella sostanza organica marina era praticamente costante (106:16:1) in tutti gli oceani del mondo. Questa scoperta, confermata da migliaia di studi e misure successive, fu una pietra miliare nella comprensione dei cicli del carbonio e dei nutrienti in mare. Il rapporto di Redfield può variare tra i diversi taxa, riflettendo potenzialmente gli scambi ecologici nell'allocazione del carbonio ed i relativi nutrienti tra le macromolecole associate a diverse funzioni.

Sei degli elementi essenziali (C, H, N, P e S) costituiscono più del 95% della massa della sostanza organica e sono principalmente in forma di macromolecole: carboidrati, proteine, acidi nucleici e lipidi (Sterner and Elser, 2002; Geider and La Roche, 2002). Oltre a questi elementi, tutti gli organismi necessitano anche di ioni inorganici (Ca^{2+} , K^+ e Na^+) e di elementi in traccia (Fe, Mn, Co, Zn e Cu).

Oltre all'azoto e al fosforo disponibili in forma di nitrati e fosfati, gli altri nutrienti inorganici essenziali sono i silicati, il ferro, il manganese, il sodio ed il calcio.

In acque oligotrofiche, la biomassa fitoplanctonica e la produttività aumentano all'aumentare dell'azoto (Graziano et al., 1996; Moore et al., 2008; Moutin et al., 2008). Al contrario, in acque con una concentrazione di azoto elevata ed un contenuto scarso di clorofilla (HNLC, high-nitrate low-chlorophyll), l'aumento della biomassa fitoplanctonica e della produttività si riscontra in seguito ad un input di ferro (Martin and Gordon, 1988, Boyd et al., 2007). In alcune

regioni oligotrofiche, incluso il Mediterraneo orientale (Thingstad et al., 2005; Tanaka et al., 2011) e il Nord Atlantico sub-tropicale (Wu et al., 2000; Dyhrman et al., 2002; Lomas et al., 2004; Van Mooy et al., 2009), la biodisponibilità di fosforo e azoto può diventare severamente ridotta e le popolazioni microbiche mostrano frequentemente segnali di stress dovuto alla ridotta biodisponibilità di fosforo.

Anche altri nutrienti possono essere scarsamente biodisponibili, oltre ad azoto, fosforo e ferro, ma le nostre conoscenze sull'importanza e sull'estensione geografica delle interazioni tra questi nutrienti, sono meno complete a causa della scarsità di esperimenti e delle limitazioni imposte dalle attuali metodologie (Saito et al., 2008). Tecniche molecolari come l'espressione di specifici geni o la presenza di proteine utilizzabili come biomarker, sono promettenti per la comprensione delle interazioni dei diversi nutrienti con il fitoplancton (La Roche et al., 1993) e gli altri gruppi microbici.

In generale, dagli studi sperimentali è emerso che esistono due ampi regimi di limitazione negli oceani moderni: circa il 30% delle superfici oceaniche sono sistemi con una concentrazione elevata di macronutrienti, ma limitati dal ferro, mentre la restante parte sono sistemi oligotrofici limitati dall'azoto o co-limitati da azoto e fosforo. Alcuni gruppi fitoplanctonici possono avere esigenze ulteriori, come le diatomee che possono essere limitate dalla disponibilità di silicio (Boyd et al., 2010; Moore et al., 2002). Altri studi evidenziano come in alcune regioni, oltre alla limitazione di ferro, azoto e fosforo, potenzialmente anche altri micronutrienti, come cobalto, zinco, nichel e la vitamina B₁₂, possono essere scarsamente biodisponibili (Arrigo, 2005; Saito et al. 2008).

Nel Mediterraneo il rapporto di Redfield tra azoto e fosforo è più alto, circa 28:1 in acque profonde (Krom et al., 2004) e con valori anche più elevati in superficie (fino ad oltre 100:1; Huertas et al., 2012; Christodoulaki et al., 2013). Diversi studi hanno mostrato come il flusso di sabbia proveniente dal deserto del Sahara, costituisce un importante input di nutrienti, quali azoto e soprattutto fosforo biodisponibile, sull'ultra-oligotrofico bacino orientale del Mediterraneo (Herut et al., 1999a, 2002; Kouvarakis et al., 2001; Markaki et al., 2003; Krom et al., 2004). Ridame et al. (2003) hanno studiato gli input desertici sul bacino del Mediterraneo occidentale, arrivando alla conclusione che l'anomalia nel rapporto N:P nel Mediterraneo può essere il risultato combinato tra il contributo atmosferico nell'apporto di nutrienti e l'aumento di azoto disciolto dovuto ai processi di fissazione dell'azoto atmosferico (N₂). Più recentemente, Huertas et al. (2012) suggeriscono che i rapporti tra i nutrienti e la loro dinamica temporale siano determinati principalmente dagli input fluviali ed atmosferici.

1.1.3. Temperatura ed acidificazione del mare

Il mar Mediterraneo ha fatto registrare negli ultimi anni un aumento della temperatura, in linea con quanto sta accadendo nel resto del mondo. Il bacino orientale è più caldo rispetto a quello occidentale con una marcata differenza stagionale (rispettivamente 16-17°C in inverno e 27°C in estate nel bacino orientale contro 12-13°C in inverno e 26°C in estate nel bacino occidentale). Le acque profonde oltre i 250 m risultano invece più omogenee sia a livello di temperatura che di salinità (12.8 °C e 38.2 ‰). Gli effetti maggiori di queste modificazioni possono ricadere sul ciclo del carbonio, con importanti modifiche alla solubilità e al funzionamento della pompa biologica (Volk & Hoffert 1985). L'aumento della temperatura causa un'alterazione nella distribuzione degli organismi marini e l'insediamento di specie alloctone in grado di adattarsi con successo alle mutate condizioni ambientali, con conseguenze sia a livello ecologico che economico, con importanti modifiche alla struttura delle comunità e variazioni nei livelli trofici (Zenetos et al., 2012).

L'aumento della temperatura superficiale causa inoltre una maggiore stratificazione delle masse d'acqua riducendo il mescolamento verticale con effetti sulla disponibilità di nutrienti per gli organismi fitoplanctonici. Alcuni studi

hanno mostrato che l'incremento della temperatura agirebbe positivamente sul tasso di fotosintesi (Hare et al., 2007) a causa dell'aumento delle risposte fisiologiche cellulari e si pensa possa avere effetti anche sulla dimensione del fitoplancton, con uno spostamento verso specie più piccole, sui tempi, sulla durata e sulla composizione delle fioriture fitoplanctoniche (Hare et al., 2007; Sommer and Lengfellner, 2008).

Data la natura oligotrofica del Mediterraneo potrebbe prevalere l'effetto di stratificazione, come suggerito da Behrenfeld et al. (2006), con un peggioramento della condizione di oligotrofia e con conseguente riduzione del tasso di fotosintesi.

La riduzione del pH in acqua di mare (acidificazione) ha effetti potenzialmente diretti sulla fisiologia ed il metabolismo degli organismi marini, incidendo sui sistemi di trasporto a livello delle membrane cellulari. Indirettamente, l'acidificazione va ad alterare l'equilibrio chimico dei carbonati in acqua di mare, aumentando l'anidride carbonica disciolta a vantaggio dei produttori primari e riducendo la concentrazione dello ione carbonato, CO_3^{2-} , a discapito degli organismi calcificatori che lo utilizzano insieme allo ione Ca^{2+} per l'accrescimento dei loro scheletri e conchiglie. In particolare, per il Mediterraneo l'effetto maggiore potenzialmente avrebbe luogo sui cocciloforidi, con uno spostamento della composizione delle fioriture algali verso organismi di piccole dimensioni ed una riduzione del tasso di fotosintesi. Così come la concentrazione dei nutrienti gioca un ruolo importante nella limitazione del tasso di fotosintesi, considerando che la speciazione dei macro- e micro-nutrienti dipende dal pH, ci si aspetta che l'acidificazione degli oceani e le variazioni nella disponibilità dei nutrienti ad essa associate, provochi delle alterazioni sulla produttività biologica e sulla struttura e funzionamento degli ecosistemi (The Mermex group, 2011).

1.1.4. Radiazione solare e PAR

La radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre, come già accennato, riveste un ruolo fondamentale per la vita sulla Terra. Essa agisce sostanzialmente su due fronti principali: da un lato fornisce energia agli organismi fotosintetici che la trasferiscono virtualmente a tutti i livelli della rete trofica, dall'altro fa da motore per gli importanti fenomeni fisici atmosferici ed oceanici che regolano il clima e il trasferimento dell'energia termica che ha reso il nostro pianeta ospitale per la vita. Inoltre, la radiazione è il motore di numerosi processi fotochimici.

Dell'intero spettro della radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre, quella utilizzata dagli organismi fotosintetici, rappresenta una percentuale che varia tra il 46 e il 52% del totale ed è definita con l'acronimo PAR (Photosynthetically Active Radiation; McCree, 1972). Con PAR si intende quella parte dell'irradianza solare compresa tra 400 e 700 nm, e la sua variabilità sulla superficie terrestre dipende, oltre che dall'angolo zenitale solare, anche da altri fattori, il più importante dei quali è rappresentato dalle nubi. La radiazione solare e la PAR sono modificate attraverso i fenomeni di assorbimento e diffusione dalle molecole e dalle particelle presenti in atmosfera (nubi, aerosol, ozono e altri gas minori). L'intensità e lo spettro della radiazione solare che raggiungono la superficie della Terra sono diversi da quelli al di fuori dall'atmosfera (Figura 2).

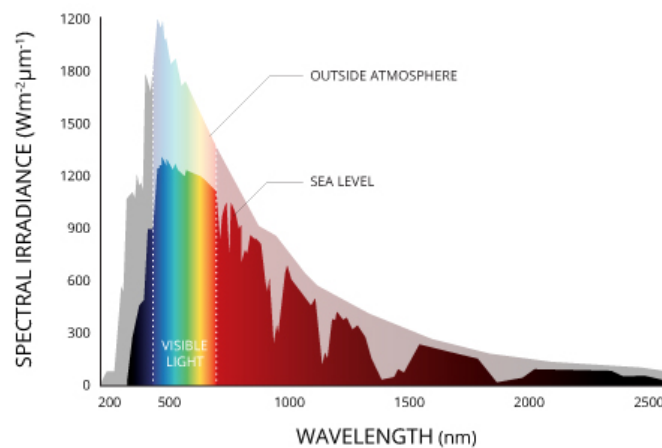


Figura 2 – Spettro della radiazione solare al top dell'atmosfera e al livello del mare.

L'accrescimento della biomassa degli organismi vegetali marini e terrestri è direttamente correlata con la PAR (Monteith, 1994). La quantità di luce disponibile e la capacità di fotosintesi dei produttori primari può essere ridotta (fase luce-limitata della fotosintesi), raggiungere il suo massimo (capacità fotosintetica) o essere inibita (fase di foto-inibizione) in funzione della quantità di luce disponibile, secondo lo schema delle note curve di fotosintesi-irradianza (Platt et al., 1980; paragrafo 5.3.5). Una quantità di luce eccessiva può provocare danni foto-ossidativi a livello del fotosistema II (PSII; Melis, 1999).

Per una maggiore comprensione dei fattori che inducono la variabilità della PAR, occorre considerarne non solo la componente globale, ma anche quella diffusa. Diversi studi hanno mostrato come, a parità di PAR globale, un incremento della componente diffusa sia in grado di far aumentare la produttività primaria (Roderick et al., 2001).

Nel mar Mediterraneo, i livelli di irradianza solare sono relativamente elevati a causa della scarsa copertura nuvolosa (Cristofanelli and Bonasoni, 2009). Inoltre, data la sua posizione geografica, il Mediterraneo è fortemente interessato dall'inquinamento atmosferico (formazione di ozono, O_3 , fotochimico a livello della bassa troposfera; aerosol antropogenico di origine urbana/industriale o prodotto della combustione della biomassa), da flussi di aerosol naturale desertico proveniente dalla regione Sahariana e marino. Questi contributi concorrono soprattutto ad una attenuazione della radiazione solare globale, ma possono avere un effetto positivo sulla componente diffusa. Queste particelle e gas hanno effetti anche sul bilancio energetico della radiazione solare. Il Gruppo Intergovernativo sul Cambiamento Climatico (IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change), un'organizzazione formata dall'Organizzazione meteorologica mondiale (WMO) ed il Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente (UNEP) che ha lo scopo di studiare il riscaldamento globale, ha definito la variazione netta del bilancio energetico del sistema Terra dovuto ad una certa perturbazione, forzante radiativo (RF, radiative forcing).

A differenza di altre grandezze non esiste una rete per misure continue della PAR e diversi sono gli approcci per ricavare questa grandezza: spesso è stimata in maniera indiretta con misure da satellite (Frouin and Pinker, 1995), utilizzando funzioni empiriche (Udo and Aro, 2000) oppure derivandola come una frazione costante dello spettro della radiazione solare (Meek et al., 1984; Alados et al., 1996). Se andiamo poi a cercare studi e misure di lungo periodo che riguardino la componente diffusa, questi sono davvero scarsi e quasi assenti sul Mediterraneo.

Esistono essenzialmente tre gruppi di sistemi e sensori per misurare la PAR: attraverso l'integrale delle misure di irradianza spettrale nell'intervallo compreso tra 400 e 700 nm ottenute da spettroradiometri, nelle diverse componenti (diretta, diffusa e globale); utilizzando piranometri o pireliometri (solo per la componente diretta) dotati di opportuni filtri in grado di selezionare le lunghezze d'onda PAR; oppure utilizzando specifici sensori quantici PAR costruiti adoperando fotodiodi in silicio (Ross and Sulev, 2000).

Una volta raggiunta la superficie marina, l'irradianza PAR che riesce a penetrare in profondità e ad essere disponibile ai produttori primari, subisce una riduzione che può essere espressa dal coefficiente di attenuazione (k) calcolato a partire dalla legge di Lambert-Beer. L'incertezza maggiore nei modelli di stima della produzione primaria marina è data dalla misura di PAR superficiale (Honda et al., 2009).

1.2. LA MODULAZIONE DELLA RADIAZIONE PAR DA PARTE DELL'ATMOSFERA

1.2.1. Composizione dell'atmosfera

La massa di gas che circonda la superficie terrestre fino ad una quota di circa 660 km, è costituita essenzialmente da due gruppi di gas: quelli con una concentrazione pressoché costante e quelli con una concentrazione variabile. Il primo gruppo rappresenta circa il 99.96% del volume totale ed è costituito da azoto, ossigeno e argon. Anche l'anidride carbonica ed il metano fanno parte del primo gruppo, anche se è stato osservato un aumento della concentrazione di CO_2 che nello scorso decennio è stato mediamente pari a 2 ppm all'anno e di quella del CH_4 pari a 2.5 ppb all'anno (fonte NOAA). Attualmente la tendenza non accenna a modificarsi (Figura 3).

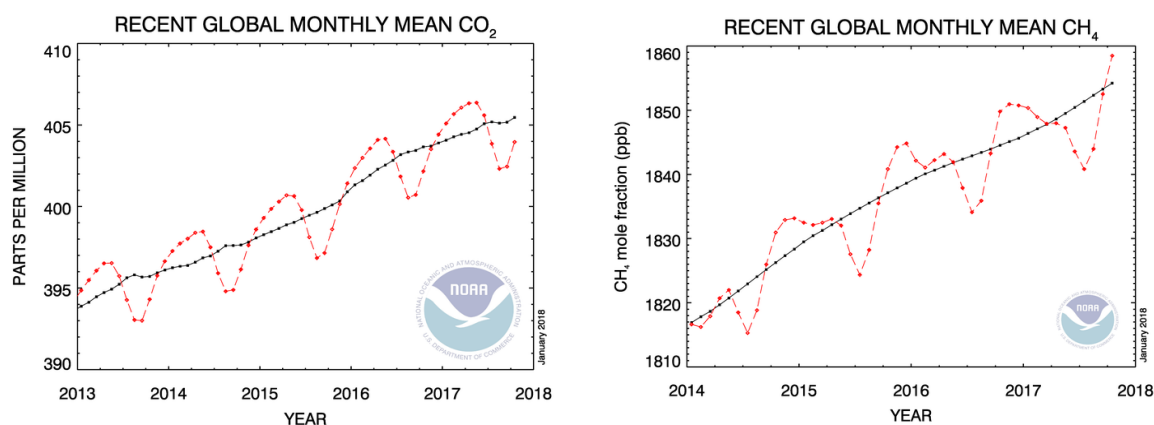


Figura 3 – Medie mensili globali delle concentrazioni di CO_2 e CH_4 in atmosfera.

La quantità di gas appartenenti invece al secondo gruppo è piccola, ma spesso proprio questi gas sono molto importanti per il bilancio radiativo dell'atmosfera. Tra questi, quello con maggiore variabilità e impatto è il vapore acqueo, la cui concentrazione varia notevolmente nello spazio e nel tempo. La sua distribuzione nella troposfera è influenzata sia da condizioni locali che dai processi di trasporto a larga scala. Verticalmente, più del 90% di H_2O è concentrata al di sotto dei 5000 m circa.

Un altro gas altamente variabile è l'ozono, la cui formazione e distruzione è legata ai processi fotochimici che coinvolgono la radiazione ultravioletta e che contribuiscono a formare uno strato che si attesta tra i 15 e 30 km di quota. La presenza di questo gas è essenziale per la vita sulla Terra perché limita in modo sostanziale l'intensità della radiazione ultravioletta, nociva per le cellule biologiche ed in particolare per il DNA, che arriva alla superficie. Gli ossidi di azoto, NO_x , sebbene non siano gas che assorbano la radiazione in maniera rilevante, hanno implicazioni nella concentrazione dell' O_3 , sia nella stratosfera sia nella troposfera.

Il biossido di zolfo, SO_2 , ed altri gas contenenti zolfo, si ritiene essere tra i principali precursori degli aerosol, sia stratosferici dove l'apporto principale avviene ad opera delle emissioni vulcaniche, sia troposferici dove sono responsabili delle piogge acide.

Le particelle di aerosol presenti in atmosfera possono avere origine, composizione, dimensione e concentrazione differenti ed hanno implicazioni nella formazione delle nubi. Un maggiore approfondimento è presente nel paragrafo 1.2.3.

Nella Figura 4 è schematicamente riportata la struttura dell'atmosfera e della superficie, con i flussi e il profilo atmosferico standard.

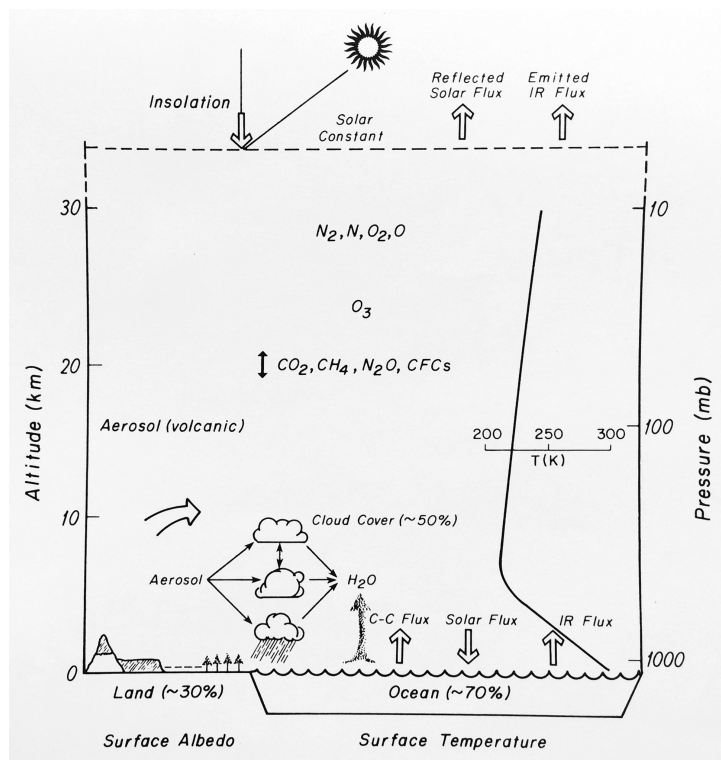


Figura 4 - Composizione dell'atmosfera, flussi a diversi livelli e profilo standard dell'atmosfera.

L'energia che guida le correnti oceaniche e quelle atmosferiche, nonché i diversi flussi che hanno luogo a diversi livelli, è fornita dal Sole. La temperatura del sistema accoppiato terra-atmosfera è determinata dal bilancio tra i flussi termici infrarossi emessi e quelli solari assorbiti. La quantità di energia proveniente dal Sole è, praticamente, costante nel tempo ed è quantificata nella grandezza definita *costante solare*, la quale rappresenta la quantità totale di energia radiante di tutte le lunghezze d'onda ricevute per unità di tempo ed unità di superficie alla sommità dell'atmosfera terrestre, ricondotta alla distanza media Terra-Sole. Il valore tipico della costante solare è di 1365 W m^{-2} (Mecherikunnel et al., 1988) e varia in maniera lieve nel tempo.

Su scala globale, l'equilibrio della temperatura terrestre dipende dalla costante solare e dall'albedo, che corrisponde al potere riflettente interno del sistema terra-atmosfera. L'albedo è legata alla composizione dell'atmosfera, alla diffusione molecolare, agli aerosol, ai diversi tipi di nubi presenti e alle caratteristiche della superficie terrestre: oceani (che coprono circa il 70%), neve e ghiaccio, deserti e montagne, vegetazione e foreste. Le interazioni tra i processi di diffusione e assorbimento che hanno luogo nell'atmosfera e la diversa capacità riflettente della superficie terrestre, determinano la quantità di radiazione riflessa verso lo spazio.

1.2.2. Le nubi: tipologie e proprietà

Diversi studi hanno evidenziato l'importanza delle nubi sia nei processi meteorologici e climatici che in quelli legati agli ecosistemi ed alla distribuzione della biodiversità.

In primo luogo, il bilancio della radiazione alla sommità dell'atmosfera, è connesso alle nubi; oltre a ciò, un piccolo cambiamento nei parametri delle nubi, può amplificare o compensare le perturbazioni sulla temperatura dovuto al forcing radiativo causato dall'aumento della CO₂ o di altri gas ad effetto serra. Alcune tipologie di nubi, inoltre, sono responsabili della riflessione della luce solare o di significative emissioni nell'infrarosso. Infine, la copertura nuvolosa influenza alcuni importanti processi ecologici e biologici e le dinamiche della copertura nuvolosa osservate ad elevata risoluzione, sono in grado di fornire indicazioni per delineare diversi tipi di habitat e predire la distribuzione delle specie (Wilson and Jetz, 2016). La copertura nuvolosa influenza processi che vanno dal successo riproduttivo nei rettili (Hare and Cree, 2010), all'effetto dell'acqua sulle foglie (Goldsmith et al., 2013), alla limitazione nella fissazione dell'anidride carbonica (Graham et al., 2003), quindi con implicazioni nei cicli biogeochimici, fino alla distribuzione geografica delle piante (Sklenář et al., 2008).

Le nubi di acqua liquida si formano solo in presenza di nuclei di condensazione (CCN, Cloud Condensation Nuclei), ovvero particelle intorno alle quali le gocce d'acqua tendono ad aggregarsi. La capacità delle particelle di diventare nuclei di condensazione dipende dalla natura (composizione chimica, dimensioni, fase chimica) dagli aerosol presenti in atmosfera e dalle condizioni meteorologiche (essenzialmente dal livello di saturazione di umidità rispetto alla condensazione). In mare, a differenza di quanto ci si aspetterebbe, gli aerosol marini non sono i principali CCN (Koehler, 1936). Per decenni si è creduto che in ambiente marino, i CCN naturali siano costituiti essenzialmente da solfati e Bigg et al. (1984) hanno individuato il dimetil solfuro (DMS) quale sorgente della maggior parte delle particelle presenti nell'atmosfera in aree marine. Il DMS è prodotto dal fitoplancton marino e viene ossidato a formare solfati in atmosfera.

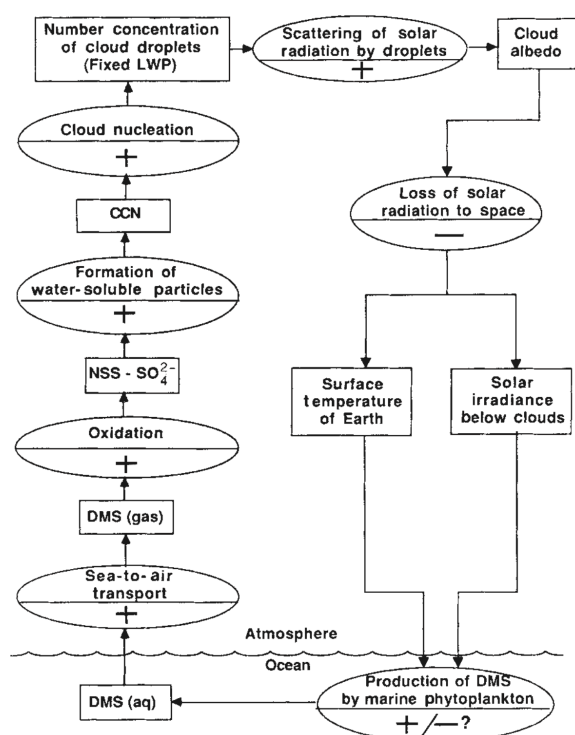


Figura 5 – Diagramma concettuale di un possibile meccanismo di retroazione del DMS. I rettangoli contengono quantità misurabili, gli ovali i processi che legano i rettangoli e i segni + e - indicano gli effetti di un cambiamento positivo della quantità nel rettangolo precedente su quello nel rettangolo successivo (Charlson et al., 1987).

Si è ritenuto che questo processo possa innescare un meccanismo di retroazione, sintetizzato in Figura 5: un aumento dei solfati e quindi dei CCN in atmosfera favorisce la formazione di nubi che a loro volta, attenuando la radiazione solare, influenzano la temperatura e la radiazione disponibile per le popolazioni fitoplanctoniche. La diminuzione di temperatura e di radiazione induce una riduzione della produzione di DMS, che a sua volta porta a una riduzione delle nubi, con retroazione su DMS e nuclei di condensazione. Si tratterebbe quindi di un meccanismo di retroazione negativa che tende a far stabilizzare la temperatura attraverso modifiche della popolazione del fitoplancton.

La maggiore incertezza è data dall'effetto dell'albedo delle nubi sull'emissione di DMS. La maggior parte del flusso di DMS proviene dalle zone tropicali ed equatoriali. Questo suggerisce che il DMS contribuisce a far aumentare l'albedo delle nubi nelle regioni oceaniche più calde, riducendo la quantità di calore disponibile per gli oceani alle basse latitudini con importanti effetti sul clima e sulle popolazioni fitoplanctoniche stesse (Charlson et al., 1987).

Convenzionalmente, le nubi sono classificate sulla base dell'aspetto e della quota che assumono in atmosfera. Vengono definite nubi alte quelle la cui base si trovi ad una quota superiore a 6 km, e includono i cirri (Ci), i cirrostrati (Cs) e i cirrocumuli (Cc). Le nubi medie, invece, comprendono quelle la cui base sia compresa tra circa 2 e 6 km, cioè gli altocumuli (Ac) e gli altostrati (As). Infine, nel gruppo delle nubi basse sono incluse quelle la cui base si attesti ad una quota inferiore a circa 2 km e sono identificate come strati (St), stratocumuli (Sc) e nembostrati (Ns). Una categoria a parte è quella che raggruppa le nubi sulla base del loro sviluppo verticale, dovuto essenzialmente a moti convettivi atmosferici anche piuttosto rapidi ed estesi nella colonna d'aria, e sono classificate come cumuli (Cu) e cumulonembi (Cb) (Figura 6).

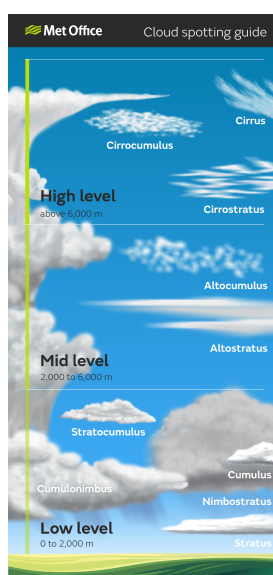


Figura 6 - Classificazione delle nubi sulla base della quota: cirrus (Ci), Cirrocumulus (Cc), Cirrostratus (Cs), Altopumulus (Ac) Altostratus (As), Statocumulus (Sc), Nimbostratus (Ns), Stratus (St), Cumulus (Cu), cumulonimbus (Cn)

Per lo studio delle nubi è importante conoscerne le proprietà ottiche e microfisiche. La maggior parte delle proprietà sono state ben comprese, grazie a diversi studi realizzati nel corso degli anni, restano però ancora delle questioni irrisolte dovute alla forma tridimensionale delle nubi e alla loro eterogeneità. La principale divisione tra le diverse tipologie di nubi è quella che distingue le nubi d'acqua da quelle di ghiaccio.

Tra le principali caratteristiche microfisiche delle nubi di acqua abbiamo la distribuzione dimensionale delle particelle di acqua, descritta dalla funzione normalizzata:

$$\int_0^\infty f(r) dr = 1 \quad \text{Eq. 1}$$

dove r è il raggio della particella.

Il valore della concentrazione delle particelle è utile, invece per studiare la propagazione della radiazione, la diffusione e l'estinzione all'interno delle nubi. Questo valore è dato da:

$$N = \int_{\Delta r} n(r) dr \quad \text{Eq. 2}$$

dove N è la concentrazione del numero di particelle e Δr è l'intervallo dimensionale delle particelle considerate.

Un parametro legato alla distribuzione dimensionale delle particelle è il contenuto di acqua liquida (LWC, Liquid Water Content), definito come:

$$LWC = \frac{4}{3} \pi \rho_\ell \int_{\Delta r} r^3 n(r) dr \quad \text{Eq. 3}$$

dove ρ_ℓ è la densità dell'acqua.

Nel caso di nubi di ghiaccio, la situazione è più complessa in quanto esistono almeno 80 curve di distribuzione dimensionale delle particelle, dovute alle forme estremamente complesse del ghiaccio.

Per studiare l'interazione con la luce, la legge di Bouguer-Lambert-Beer descrive l'attenuazione che ha luogo all'interno di una nube e permette di definire una delle proprietà ottiche fondamentali, che è lo spessore ottico. La derivazione dello spessore ottico dalla legge di Bouguer-Lambert-Beer è riportata in sezione 1.2.4.1. In generale lo spessore ottico τ è definito come:

$$\tau = \int_0^H \sigma_{ext}(z) dz \quad \text{Eq. 4}$$

in cui H è lo spessore dello strato attraversato dalla radiazione e σ_{ext} è il coefficiente di estinzione del mezzo, nel nostro caso la nube.

Quest'ultimo parametro dipende dalla concentrazione delle particelle e dalla sezione trasversale di estinzione, derivabile dalla teoria di Mie valida per particelle sferiche (Shifrin, 1951; Van de Hulst, 1957; Kerker, 1969; Bohren and Huffman, 1983; Kokhanovsky, 2003b). Sempre dalla teoria di Mie possiamo determinare anche il coefficiente di assorbimento, σ_{abs} , dipendente da N e dalla sezione trasversale di assorbimento (Shifrin, 1951). Dal rapporto tra il coefficiente di assorbimento e quello di estinzione, abbiamo la probabilità che un fotone possa essere assorbito.

L'influenza degli aerosol all'interno delle nubi, sotto alcuni aspetti, non è ancora ben chiarita. In generale gli aerosol agiscono come nuclei di condensazione per le nubi che avranno differenti proprietà radiative e microfisiche. Indirettamente una maggiore concentrazione di aerosol in atmosfera può portare ad una concentrazione di gocce maggiore o ad una riduzione delle dimensioni delle stesse, se il contenuto di acqua liquida è costante. Queste modificazioni possono incidere sulle precipitazioni oltre che sullo spessore e sul ciclo di vita delle nubi.

1.2.3. Tipi di aerosol

L'aerosol atmosferico è costituito da particelle liquide o solide sospese in un mezzo gassoso con dimensioni comprese tra 0.001 e 100 μm . Può avere composizione chimica ed origine molto diverse ed è in grado di stazionare in atmosfera per tempi più o meno lunghi. La principale fonte di produzione del particolato atmosferico è l'ambiente

naturale e, in base alla sorgente, possiamo avere: polvere e detriti prodotti dall'erosione meccanica di suolo e rocce, spray marino, particelle di carbonio e di altri elementi prodotte dagli incendi o dalle emissioni vulcaniche, solfati provenienti dall'emissione di dimetil solfuro (DMS) da parte del fitoplancton e materiale organico proveniente da emissioni biogeniche terrestri. Anche le attività umane contribuiscono alla produzione di particolato atmosferico, generalmente composto da particelle di piccolissime dimensioni, di forma sferica ed identificabili come inquinanti. Le particelle disperse in atmosfera solitamente non hanno forma regolare e, al fine di una classificazione dimensionale, torna utile il concetto di diametro aerodinamico equivalente (D_{ae}), definito dal Task Group on Lung Dynamics (Bates et al., 1966), a parità di condizioni, come il diametro di una sfera a densità unitaria con la medesima velocità di deposizione di una particella di forma irregolare. Sulla base del D_{ae} , del volume o della massa, il particolato è descritto da una distribuzione trimodale (Hinds, 1999) in cui è possibile distinguere tre classi principali: frazione ultrafine con un $D_{ae} < 0.1 \mu m$ (modo di nucleazione), frazione fine con D_{ae} compreso tra 0.1 e $2.5 \mu m$ (modo di accumulazione), frazione grossolana con D_{ae} compreso tra 2.5 e $100 \mu m$ (modo delle particelle grandi).

Un'altra ripartizione si basa sull'origine del materiale aerodisperso e classifica un particolato primario, che comprende sia la frazione fine che quella grossolana e la cui genesi è diretta, ed un particolato secondario, generalmente appartenente alla frazione ultrafine e derivante da processi di conversione da gas a particelle solide o liquide.

La composizione chimica del particolato atmosferico dipende essenzialmente dalla sua provenienza: le particelle di origine crostale, contenenti silicio, alluminio, magnesio, ferro, ecc., insieme alle particelle organiche biogeniche (DMS) e agli ioni inorganici solubili in acqua (Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ecc.), compongono la frazione grossolana e sono principalmente classificabili come primarie. Solfati, ioni ammonio e il carbonio organico invece sono predominanti nella frazione fine e hanno origine solitamente secondaria, insieme al carbonio elementare e agli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Il particolato atmosferico costituisce un importante input di nutrienti sulle aree marine lontane dalle coste.

1.2.4. Interazioni aerosol e radiazione

Gli aerosol hanno effetti significativi su diverse componenti del sistema Terra: in atmosfera costituiscono una delle maggiori incertezze nella stima sul bilancio radiativo (IPCC), hanno effetti sulla radiazione solare e in particolare sulla componente PAR che interagisce con la biosfera e incidono sulle proprietà delle nubi; nella criosfera producono effetti sull'albedo e sull'assorbimento superficiale della radiazione solare con conseguenze sui meccanismi di retroazione (Flanner et al., 2007).

La presenza di aerosol in atmosfera, come detto, incide sulla radiazione PAR e di conseguenza sugli ecosistemi. In particolare, secondo alcuni studi, un aumento di aerosol porta ad un'attenuazione dell'irradianza PAR che raggiunge la superficie terrestre, con effetti deleteri sulla produzione primaria. Zhai et al. (2008) hanno ad esempio riscontrato una riduzione del tasso di crescita nelle coltivazioni di riso a causa di un aumento della concentrazione di aerosol in atmosfera nella regione del delta del fiume Yangtze (Cina). Secondo altri autori, invece, una maggiore quantità di aerosol in atmosfera incrementa la componente diffusa della radiazione con effetti, invece, positivi sulla produzione primaria. Rap et al. (2015) hanno riscontrato una maggiore efficienza di fotosintesi ed un aumento della produttività della foresta Amazzonica, attribuibile ad una maggiore frazione diffusa della radiazione in seguito alla presenza in atmosfera di aerosol derivanti dalla combustione.

Il particolato interagisce con la radiazione solare attraverso processi di assorbimento e diffusione. Sfruttando queste caratteristiche è possibile definire le proprietà ottiche degli aerosol utilizzate anche nel presente studio. Attraverso la legge monocromatica di Bouguer-Lambert-Beer è possibile definire la quantità di luce estinta dagli aerosol, ricavando lo spessore ottico (τ). Questa grandezza, sebbene possa darci un'indicazione qualitativa della quantità di particelle presenti in atmosfera, non è in grado di dirci se la radiazione sia stata assorbita o diffusa. Questa informazione è possibile ricavarla utilizzando un altro parametro che descrive le proprietà ottiche degli aerosol, l'albedo di singolo scattering (ω). E' una quantità che può variare da 0, se il mezzo è totalmente assorbente, a 1, se il mezzo è totalmente diffondente. Il coefficiente di retrodiffusione (β), invece, ci fornisce un'indicazione su quanta radiazione è diffusa all'indietro rispetto al totale.

Le modalità con cui l'energia della componente solare della radiazione e della componente terrestre viene trasferita all'interno dell'atmosfera, sono descritte dall'equazione del trasferimento radiativo. Questa equazione integro-differenziale tiene conto dei contributi di assorbimento, di diffusione e di emissione e, per una data lunghezza d'onda, può essere scritta come:

$$\frac{dL_\lambda}{d\tau} = -L_\lambda + \frac{\omega}{4\pi} \int L_\lambda P(\Omega') d\Omega' ds + (1 - \omega) B_\lambda(T) \quad \text{Eq. 5}$$

in cui il primo termine a destra è l'espressione differenziale della legge di Bouguer-Lambert-Beer ed esprime l'estinzione della radiazione (L =radianza) ad una data lunghezza d'onda λ in un certo strato di spessore ottico $d\tau$. Il secondo termine a destra è il contributo dello scattering, in cui L è la radianza ad una data lunghezza d'onda, P è la funzione di fase di scattering e Ω' è l'angolo solido, e ω è l'albedo di scattering singolo, e verrà definita più avanti. Infine l'ultimo termine dell'equazione rappresenta il contributo di emissione: B_λ è il termine che esprime l'emissione di un corpo nero, derivato dalla legge di Planck, T è la temperatura; l'emissione di corpo nero è trascurabile nello spettro solare alle temperature dell'atmosfera e della superficie terrestre.

1.2.4.1. Spessore ottico

Come esposto in precedenza, la radiazione solare che attraversa l'atmosfera subisce delle modificazioni a causa dei gas e delle particelle presenti sul suo percorso fino alla superficie terrestre. La legge di Bouguer-Lambert-Beer descrive come varia l'intensità della radiazione che attraversa un mezzo e può essere espressa secondo la seguente relazione:

$$L = L_0 e^{-kx} \quad \text{Eq. 6}$$

dove L_0 è la misura radianza misurata nel punto di emissione, L è la radianza nel punto di rilevazione, x esprime il percorso attraversato dalla radiazione e k è il coefficiente di estinzione o assorbimento. Il prodotto kx rappresenta lo spessore ottico τ che possiamo esprimere come:

$$\tau = \ln \frac{L}{L_0} \quad \text{Eq. 7}$$

Lo spessore ottico così determinato contiene però tutte le informazioni relative all'estinzione della radiazione e non siamo in grado di discriminare tra la radiazione che viene assorbita dall'atmosfera e quella che invece viene diffusa. Pertanto τ è la somma del contributo dell'assorbimento (τ_a) e del contributo di diffusione (τ_s , dove s sta per *scattering*). Inoltre, ciascuno dei due contributi a sua volta dipende dalle molecole presenti in atmosfera, dagli

aerosol e dalle nubi. Per tenere in considerazione il percorso della radiazione dal sole all'osservatore, il valore di τ viene diviso per il $\cos(\theta)$. $1/\cos(\theta)$ è definito massa d'aria (m).

Il metodo Langley plot (paragrafo 2.1.2) utilizza la legge di Bouguer-Lambert-Beer e, sostituendo ai valori di radianza quelli del segnale strumentale, l'equazione può essere scritta nella forma:

$$\ln V = \ln V_0 - m\tau \quad \text{Eq. 8}$$

dove V è il valore in tensione dell'irradianza misurata in situ, V_0 è il valore in tensione dell'irradianza al top dell'atmosfera, m esprime la massa d'aria ovvero il reciproco del coseno dell'angolo zenitale solare (θ) per $\theta \leq 60^\circ$, τ è lo spessore ottico. Dalla regressione lineare delle misure effettuate in situ in giorni di cielo sereno e spessore ottico basso, si ricava il valore dell'intercetta sull'asse delle ordinate, che esprime il valore del logaritmo della tensione che lo strumento avrebbe misurato se fosse stato alla sommità dell'atmosfera. La pendenza della retta rappresenta lo spessore ottico (τ). La legge di Bouguer-Lambert-Beer è monocromatica.

1.2.4.2. Esponente di Ångström

L'esponente di Ångström, α , è un parametro ottico in grado di fornirci indicazioni dimensionali sugli aerosol atmosferici. Deriva dalla formula proposta da Ångström (1929,1930) per descrivere l'attenuazione dovuta agli aerosol atmosferici ed esprime la dipendenza dello spessore ottico, τ , rispetto alla lunghezza d'onda, λ (Ångström, 1929,1930):

$$\tau = \beta \lambda^{-\alpha} \quad \text{Eq. 9}$$

β è il coefficiente di torbidità e α è l'esponente di Ångström. β rappresenta lo spessore ottico degli aerosol alla lunghezza d'onda di 1 μm , e dipende dalla quantità di aerosol presente in atmosfera. E' un parametro spesso utilizzato per avere un'indicazione del grado di inquinamento dell'aria. Il coefficiente α invece è legato alla distribuzione dimensionale degli aerosol. Il logaritmo dell'esponente di Ångström può essere derivato dall'equazione 10 rapportata a due lunghezze d'onda differenti (Eck et al., 1999):

$$\alpha = -\frac{d \ln \tau}{d \ln \lambda} = -\frac{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)} \quad \text{Eq. 10}$$

Riportando su un grafico in scala logaritmica lo spessore ottico sull'asse delle ordinate e la lunghezza d'onda su quello delle ascisse, l'esponente di Ångström ne rappresenta la pendenza negativa.

1.2.4.3. Albedo di Singolo Scattering

Il fenomeno di diffusione o scattering fu studiato per la prima volta in maniera quantitativa da Rayleigh (1871). Grazie ai suoi studi sappiamo descrivere lo scattering elastico, ovvero senza scambi energetici o perdita di energia, prodotto da particelle molto piccole, come le molecole. La diffusione di Rayleigh ($2\pi/\lambda \ll 1$) avviene lungo la stessa direzione della radiazione incidente e con uguale intensità nei due versi. L'intensità della radiazione diffusa è

proporzionale a λ^{-4} e la forte dipendenza dello scattering di Rayleigh dalla lunghezza d'onda favorisce la diffusione differenziale in funzione delle lunghezze d'onda, con un effetto maggiore nel blu in atmosfera.

Per particelle di dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda, si applica invece la teoria di Mie. Lo scattering elastico, con una frequenza uguale a quella dell'onda incidente descritto dalla teoria di Mie, avviene nella stessa direzione, ma con una intensità di propagazione maggiore in avanti (forward scattering) e minore indietro (backscattering) (Figura 7).

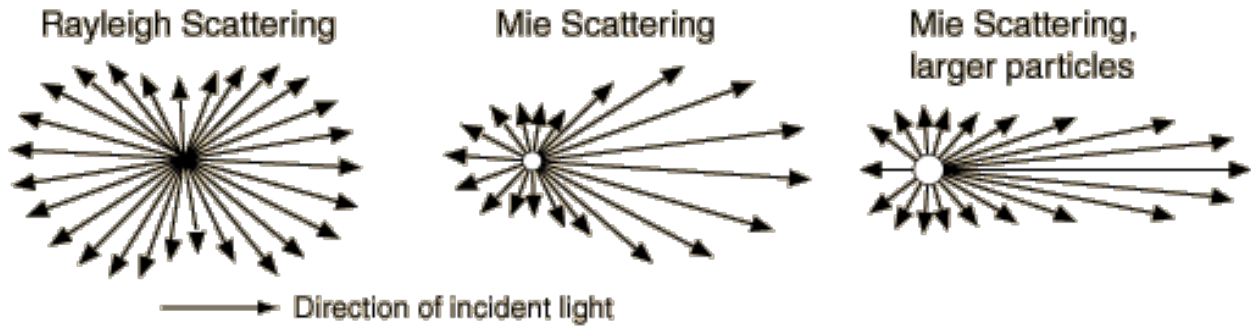


Figura 7 - Differenze tra il fenomeno di diffusione molecolare (Rayleigh scattering) e quello dovuto a particelle più grandi (Mie scattering)

L'albedo di singolo scattering (ω) è una misura dell'efficacia dello scattering da parte delle particelle di aerosol in atmosfera rispetto all'estinzione. E' un parametro che può essere derivato dalla teoria di Mie e da quella del trasferimento radiativo. ω è definito come:

$$\omega = \frac{k_s}{k_s + k_a} \quad \text{Eq. 11}$$

dove k_s e k_a sono rispettivamente i coefficienti di scattering ed assorbimento degli aerosol. La misura diretta di questi coefficienti è particolarmente costosa e la derivazione attraverso metodi indiretti è complessa.

1.2.4.4. Funzione di fase

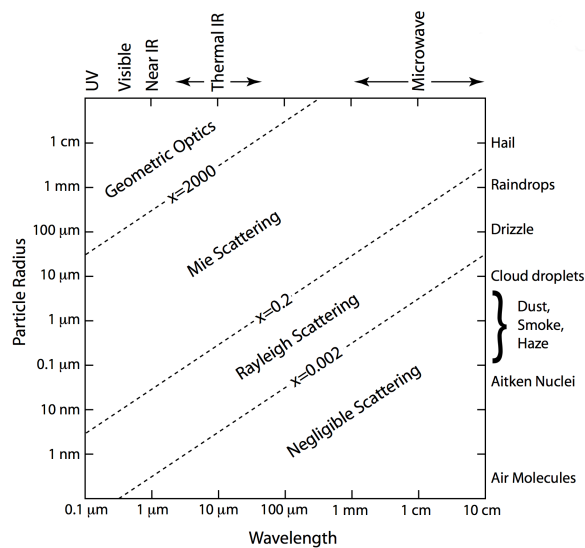


Figura 8 – Tipologie di scattering in funzione del parametro di Mie $x=2\pi r/\lambda$ (dove r è il raggio della particella).

La funzione di fase descrive la distribuzione angolare della luce diffusa da una particella si chiama funzione di fase ed è espressa nella forma:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} P(\Omega) d\Omega = 1 \quad \text{Eq. 12}$$

dove Ω è l'angolo solido di scattering e P è la funzione di fase. Il comportamento di P dipende dalla composizione della particella (indice di rifrazione) e dalla sua dimensione rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione. Figura 8 mostra i diversi regimi di scattering per diversi valori di λ e di dimensioni della particella. Nel regime di Rayleigh, il modello che descrive lo scattering della radiazione (funzione di fase) è rappresentato in Figura 9. Lo scattering nel regime di Mie è descritto da funzioni più complesse, con una progressiva maggiore importanza dello scattering in avanti, come già discusso in precedenza.

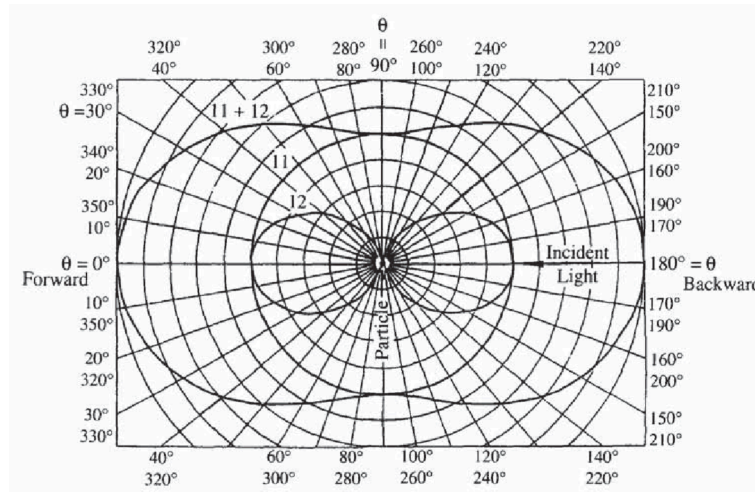


Figura 9 – Schema di diffusione della luce da parte di una particella nel regime dello scattering di Rayleigh.

A partire dalla funzione di fase è possibile derivare il fattore di asimmetria, definito dalla seguente relazione:

$$g = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P(\cos\theta) d \cos \theta \quad \text{Eq. 13}$$

dove $P(\cos\theta)$ è la funzione di fase e θ è l'angolo zenitale solare. Questo parametro può assumere valori compresi tra -1 e +1:

$g = 0$	condizione di scattering isotropo
$g > 0$	scattering prevalente in avanti
$g < 0$	scattering prevalente all'indietro

1.2.4.5. Forcing radiativo e albedo

Per comprendere l'effetto che gli aerosol hanno sulla radiazione solare, può essere utile introdurre, oltre ai diversi parametri ottici, il concetto di forcing radiativo. Nel 2001, Ramaswamy et al. lo definiscono come la variazione dell'irradianza (solare e infrarossa) netta (componente diretta verso il basso meno quella diretta verso l'alto), espressa in $W m^{-2}$, alla tropopausa, dopo il ristabilirsi dell'equilibrio radiativo della temperatura della stratosfera,

con le temperature alla superficie e della troposfera fisse ad un certo valore. Da questa definizione, possiamo esprimere il forcing radiativo (RF, radiative forcing) come:

$$RF = F_{net} - F_{net}^0 \quad Eq. 14$$

dove F_{net} e F_{net}^0 rappresentano i flussi netti, nell'intervallo spettrale utilizzato, rispettivamente in presenza ed in assenza di aerosol (o dell'elemento perturbante che si vuole studiare). RF può essere calcolato a diversi livelli in atmosfera. Alla superficie il flusso netto può essere espresso come:

$$F_{net} = I_m(1 - A) \quad Eq. 15$$

dove I_m è l'irradianza verso il basso misurata e A è l'albedo superficiale. L'albedo è definita come il rapporto tra l'irradianza verso l'alto e quella verso il basso. L'energia che non viene riflessa è assorbita dalla superficie e convertita in calore con conseguente emissione a lunghezze d'onda maggiori (radiazione infrarossa, IR).

Sostituendo la 15 nella 14, avremo che:

$$RF = (I_m - I_0)(1 - A) \quad Eq. 16$$

dove I_0 è l'irradianza verso il basso in assenza di aerosol. Ci sono diversi modi per determinare il valore del forcing radiativo. In questo studio, è stato ricavato moltiplicando l'efficienza di forcing (FE, forcing efficiency) ad un angolo zenitale solare fisso per lo spessore ottico degli aerosol corrispondente. L'efficienza di forcing corrisponde al forcing radiativo in presenza di uno spessore ottico degli aerosol pari a 1 e si può esprimere come la derivata del flusso netto ad un certo angolo zenitale solare rispetto allo spessore ottico a 496 nm:

$$FE(\theta) = \frac{dF_{net}(\theta)}{d\tau(\theta)} \quad Eq. 17$$

Si tratta di un metodo diretto utilizzato in diversi studi, anche a Lampedusa (Satheesh and Ramanathan, 2000; Bush and Valero, 2002, di Sarra et al. 2008). L'efficienza di forcing moltiplicata per i corrispondenti valori di spessore ottico degli aerosol, ci consente di determinare il forcing radiativo degli aerosol sulla radiazione PAR che raggiunge la superficie terrestre. Le incertezze relative all'efficienza di forcing derivano essenzialmente dalla precisione delle misure strumentali, dalla variabilità dell'albedo superficiale e dal vapore acqueo colonnare presente. Nel caso dell'intervallo spettrale PAR, l'effetto del vapore acqueo è trascurabile. L'albedo superficiale sulla piccola isola di Lampedusa deve tener conto sia del contributo marino che di quello terrestre. L'albedo sulla superfice marina è più bassa rispetto ai valori sulla terraferma, pertanto occorre determinare una media pesata rispetto all'area occupata dalla terra e dal mare, all'interno di una determinata superficie. Il coefficiente angolare della retta che approssima l'andamento dei valori di irradianza PAR verso il basso rispetto a quelli dello spessore ottico degli aerosol a 496 nm, corrisponde all'efficienza di forcing (FE).

1.3. PAR E PRODUZIONE PRIMARIA

1.3.1. Equazione della produzione primaria

La produzione primaria netta (NPP, Net Primary Production) è definita come la quantità di carbonio fissato fotosinteticamente disponibile per il primo livello eterotrofico e, come tale, è il parametro adatto per affrontare le questioni ambientali che vanno dal trasferimento dell'energia trofica all'influenza dei processi biologici sul ciclo del carbonio (Lindeman, 1942).

I modelli per la stima della produzione primaria, sia che si stia studiando un ecosistema terrestre che uno oceanico, hanno tra gli input principali la radiazione fotosinteticamente attiva utilizzabile dagli organismi vegetali. Negli ecosistemi terrestri, sono diversi i parametri utilizzati per derivare una serie di grandezze utili a determinare la capacità delle piante di fissare in maniera efficiente la CO₂, tra cui la temperatura, la disponibilità di acqua, la radiazione PAR assorbita (aPAR) funzione dell'indice di area fogliare (LAI, Leaf Area Index) e l'efficienza di utilizzo della luce (LUE, Light Use Efficiency). In ambiente marino, la produzione primaria dipende essenzialmente dalla concentrazione di clorofilla fitoplanctonica, dalla profondità della zona eufotica, dal tasso massimo di fissazione del carbonio specifico per la clorofilla e dal campo di luce subacqueo, in particolare dalla frazione di colonna d'acqua in cui la fotosintesi è definita luce-saturata (maggiori dettagli nel paragrafo 5.3.5). Sebbene la determinazione della produzione primaria sulla terraferma e negli oceani abbia una certa varietà di approcci e differenti livelli di integrazione, un metodo comune, ma sviluppato in maniera indipendente per i modelli terrestri ed oceanici, determina la produzione primaria netta come una funzione della radiazione fotosinteticamente attiva assorbita (aPAR) e una media dell'efficienza d'uso della luce (ε ; Field et al., 1998) secondo l'equazione:

$$NPP = aPAR \cdot \varepsilon \quad \text{Eq. 18}$$

Sia nei modelli terrestri che in quelli oceanici, ε non può essere misurato direttamente, ma deve essere parametrizzato a partire da misure in campo.

Soffermandoci sui modelli di produzione primaria in ambiente marino, date le caratteristiche di Lampedusa, possiamo dire che tutti i modelli esistenti possono essere raggruppati in tre categorie: empirici, semianalitici e analitici, anche se nessun modello può essere realmente inquadrato in quest'ultima tipologia, essendoci sempre la dipendenza, a qualche livello, da una parametrizzazione.

Sulla base del livello di integrazione possono essere identificate 4 tipologie di modelli di produzione primaria fitoplanctonica. Il modello più completo calcola il tasso fotosintetico netto a profondità discrete z_i all'interno della regione illuminata del corpo d'acqua come una funzione dell'assorbimento specifico per lunghezza d'onda della PAR. Questi modelli convertono la radiazione assorbita (PUR, Photosynthetically utilizable radiation; Morel, 1978) in fotosintesi netta utilizzando una serie di modelli empirici di efficienza quantica basati sulle variabili fotoadattative delle curve di fotosintesi-irradianza (Sathyendranath and Platt, 1989; Sathyendranath et al., 1989; Morel, 1991) o su parametri caratterizzanti i fotosistemi (Sakshaug et al. 1989; Dubinski, 1992). Questi modelli sono denominati WRMs (Wavelength-resolved models) e l'equazione generale è la seguente:

$$\sum PP = \int_{\lambda=400}^{700} \int_{t=alba}^{tramonto} \int_{z=0}^{z_{eu}} \Phi(\lambda, t, z) \times PAR(\lambda, t, z) \times a^*(\lambda, z) \times Chl(z) d\lambda dt dz - R \quad \text{Eq. 19}$$

dove Φ è l'efficienza quantica specifica per la clorofilla per la radiazione fotosinteticamente attiva assorbita (aPAR), PAR è la radiazione fotosinteticamente attiva, a^* è il parametro che descrive l'assorbimento specifico della

radiazione nello spettro della clorofilla, Chl è la concentrazione della clorofilla e R è la respirazione fitoplanctonica giornaliera.

La seconda categoria di modelli non considera la dipendenza dalla lunghezza d'onda e la fotosintesi netta è descritta come una funzione della PAR invece che della PUR. Questi modelli sono denominati WIMs (Wavelength-integrated models) e l'equazione generale è la seguente:

$$\sum PP = \int_{t=alba}^{tramonto} \int_{z=0}^{z_{eu}} \varphi(t, z) \times PAR(t, z) \times Chl(z) dt dz - R \quad Eq. 20$$

dove φ è l'efficienza quantica specifica per la clorofilla per la radiazione fotosinteticamente attiva disponibile.

Questi due sono gli unici modelli basati sulla stima della fotosintesi netta, ovvero che utilizzano i parametri foto adattativi derivanti dalle curve fotosintesi-irradianza (curva PI; paragrafo 6.5), comprendenti il tasso fotosintetico massimo teorico in condizioni di saturazione della luce specifico per la clorofilla (P^B_{max}) controllato dalla concentrazione cellulare e dall'attività degli enzimi coinvolti nelle reazioni della fase oscura di fissazione del carbonio, la pendenza della curva PI nella fase iniziale luce limitata (α^B) legata alla concentrazione dei centri di reazione del fotosistema II (PSII) e la sezione trasversale funzionale del fotosistema (σ_{PSII}). Inoltre questi due modelli richiedono la sottrazione della respirazione fitoplanctonica giornaliera (Falkowski, 1992).

La terza categoria di modelli si ottiene eliminando la dipendenza dell'irradianza dalla variabile temporale e mantenendo la risoluzione verticale. Sono denominati TIMs (Time-integrated models) e l'equazione generale è la seguente:

$$\sum PP = \int_{z=0}^{z_{eu}} P^b(z) \times PAR(z) \times DL \times Chl(z) dz \quad Eq. 21$$

dove DL è la lunghezza del giorno o del fotoperiodo ed è espressa in ore [h]. Spesso nei modelli TIMs è utilizzato impropriamente il termine P^B_{max} , in quanto essendo il modello integrato su un certo periodo di tempo, la variabilità dell'irradianza solare non è più identificabile e questo termine non può esprimere il significato della variabile foto adattativa derivata dalle curve PI. Diversi autori hanno contestato quest'utilizzo improprio suggerendo di sostituire il pedice "max" con "opt".

Infine l'ultima categoria di modelli manca di un'esplicita descrizione delle componenti risolte verticalmente ed utilizza una funzione integrata verticalmente per riportare tutte le variabili ambientali misurabili alla superficie. I modelli più semplici calcolano la produzione primaria come una funzione della concentrazione della clorofilla da sola o come il prodotto con l'irradianza PAR superficiale integrata giornalmente. Questi modelli sono denominati DIMs (Depth-integrated models) e l'equazione generale è:

$$\sum PP = P^b_{opt} \times f[PAR(0)] \times DL \times Chl \times z_{eu} \quad Eq. 22$$

Con i modelli TIMs e DIMs non è necessario sottrarre la respirazione autotrofa notturna in quanto dovrebbe essere intrinsecamente inclusa nel modello integrato su un periodo di tempo non inferiore alle 24 h.

Il modello più adatto per il presente lavoro risulta essere quello bio-ottico e fisiologicamente basato su un modello del tipo WRDM (Wave-Lenght-Depth-Resolved-Model) di Antoine and Morel, (1996). I dettagli su questo modello sono approfonditi nel paragrafo 5.3.5.

1.3.2. Criticità del Mediterraneo

Il mar Mediterraneo è considerato un mare oligotrofico (Antoine et al., 1995) con alcuni hotspot in cui si registrano livelli maggiori di produzione primaria, come alcune zone costiere nel mare di Alboran (García-Gorriz and Carr, 2001), presso le foci dei fiumi (Meybeck et al., 2007) ed in zone ad elevata dinamicità come nel mare delle Baleari (La Violette, 1990). Nonostante i valori relativamente bassi di produttività primaria nel Mediterraneo, la resa produttiva della pesca è abbondante. A questo fenomeno è stato attribuito l'appellativo di “paradosso del Mediterraneo” (Sournia, 1973). La contraddizione può essere spiegata da un apporto di nutrienti differenziato, che colloca le zone pelagiche in uno stato stazionario. Cushing (1975) nel suo studio ha osservato che i coefficienti di trasferimento dalla produzione primaria al secondo livello trofico, diminuiscono all'aumentare della produzione primaria. In questo modo, le aree oligotrofiche potrebbero essere più efficienti rispetto alle regioni ad elevata produttività.

Nel Mediterraneo, diversi studi hanno riscontrato un ciclo annuale nella concentrazione della clorofilla, con un massimo nei mesi invernali, contro un tasso di produzione specifica normalizzato per la biomassa, P^B (vedi paragrafo 5.3.5) e valori di produzione primaria che raggiungono un picco massimo nei mesi estivi (Becagli et al., 2013; Mignot et al., 2014). La maggiore concentrazione negli strati più superficiali durante i mesi invernali è dovuta ad una fotoacclimatazione ai ridotti livelli di irradianza del periodo, con un DCM più superficiale. Come accennato in precedenza, nelle aree oligotrofiche la stratificazione della colonna d'acqua impedisce ai nutrienti presenti maggiormente nelle acque profonde di raggiungere la zona eufotica (Karl, 1999; McClain et al., 2004), persino in inverno, quando lo strato mescolato sembra non riesca a raggiungere il nitraclino (ad eccezione del bacino occidentale del Mediterraneo; Marty et al., 2002). I maggiori valori di irradianza presenti durante il periodo estivo provocano uno sprofondamento del DCM e rappresentano un fattore di stress per le cellule fitoplanctoniche. In uno studio di Sunda et al. (2002), il DMS è stato individuato quale agente antiossidante nelle microalghe ed infatti la sua concentrazione aumenta quando le cellule si trovano in condizioni di stress causate ad esempio da elevati valori di UV e di irradianza PAR (in Figura 10 sono riportati i valori relativi a Lampedusa), oppure dalla limitazione causata dalla scarsa presenza di Fe.

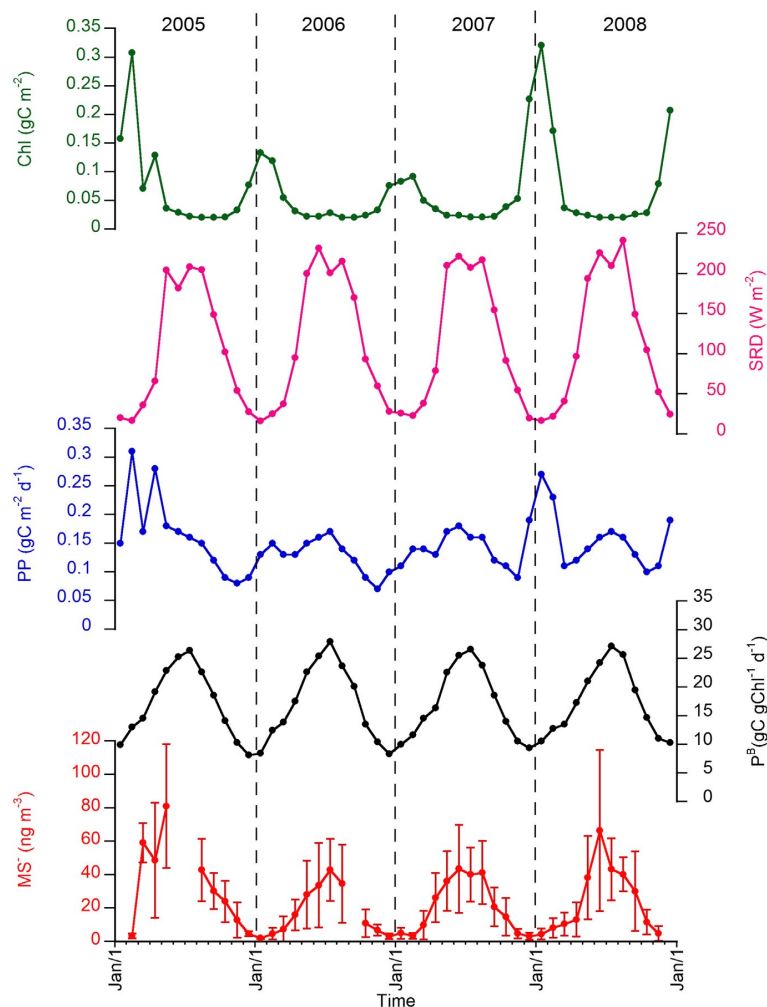


Figura 10 – Evoluzione temporale delle medie mensili di clorofilla *a*, della dose di radiazione solare (solar radiation dose, SRD; funzione della profondità e del coefficiente di attenuazione), della produzione primaria PP, del tasso di produzione specifica normalizzata, P^B e del metansulfonato presente negli aerosol MS (Becagli et al., 2013).

In generale, lo schema della dinamica stagionale del fitoplancton nel Mediterraneo è sintetizzata in Figura 11. Alle profondità maggiori della zona eufotica, lo spostamento del DCM è guidato dalla luce. In inverno, la concentrazione di clorofilla *a* aumenta alla superficie dello strato mescolato a causa del fenomeno della fotoacclimatazione. All'aumento della concentrazione della clorofilla *a* è anche associato un aumento della biomassa, grazie ad una maggiore disponibilità di nutrienti dovuto al rimescolamento verticale della massa d'acqua. Il DCM, in questo periodo, è superficiale. Tuttavia, dalla primavera all'estate, quando l'irradianza superficiale incrementa, il DCM inizia ad scendere nella colonna d'acqua dove la luce è maggiormente attenuata, fino a raggiungere il nitroclino, dove vi è un ulteriore arricchimento della biomassa.

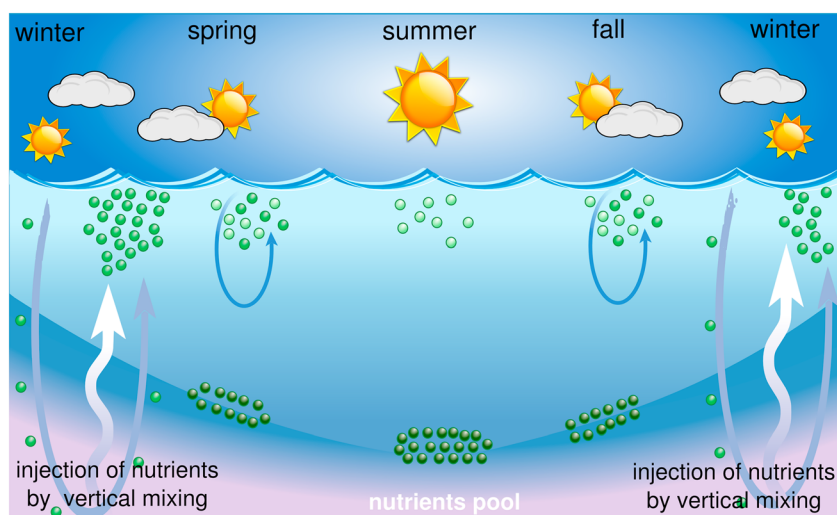


Figura 11 – Schema della dinamica fitoplanctonica nel mar Mediterraneo.

1.4. AREA DI STUDIO E LAMPEDUSA

L'area di studio interessata dal presente lavoro è il Mediterraneo centrale, dove è presente la Stazione per le Osservazioni Climatiche “Roberto Sarao” dell'ENEA, situata sull'isola di Lampedusa (35.52°N, 12.63°E; <http://www.lampedusa.enea.it>). I primi campionamenti dell'aria hanno avuto luogo nel 1992, mentre la stazione di misure è diventata operativa a partire dal 1997. Da allora sono state effettuate misure di gas serra, vapore acqueo, ozono, aerosol, nubi e radiazione solare, studi sul bilancio radiativo e sulla composizione chimica dell'atmosfera con particolare attenzione ai gas serra.

Lampedusa è un'isola piccola (appena 20 km²), ha una posizione strategica a sud del canale di Sicilia ed è piuttosto lontana (oltre 100 km) dai continenti e da potenziali sorgenti di inquinanti (le fonti locali hanno un impatto limitato). E' un sito interessante per gli studi sulla radiazione solare in quanto presenta condizioni di cielo sereno molto frequenti, soprattutto nel periodo estivo. E' caratterizzata da elevati livelli di radiazione solare (di Sarra et al., 2008) e di radiazione ultravioletta (UV; Meloni et al., 2005), con importanti implicazioni sui processi biologici (Becagli et al., 2013) e sul bilancio radiativo (di Sarra et al., 2011). La sua posizione la espone soprattutto ai flussi di particolato provenienti dall'area Sahariana, ma vi è una certa variabilità negli aerosol presenti in quest'area, che possono avere origine marina, essere il prodotto di combustione della biomassa, oppure essere particelle inquinanti ad esempio derivanti da emissioni navali (Pace et al., 2005, 2006; Becagli et al., 2012, 2017).

A partire da agosto 2015, è stata installata una boa oceanografica del tipo meda elastica, circa 3 miglia a sud-ovest rispetto a Lampedusa (35.49°N, 12.47°E). Attraverso misure di parametri oceanografici ed atmosferici integra le misurazioni effettuate presso l'Osservatorio Climatico e contribuirà agli studi sulle interazioni all'interfaccia aria-mare.

1.5. OBIETTIVI DELLA TESI

Per lo sviluppo di uno studio ecologico solitamente sono affrontate e approfondite diverse tematiche interdisciplinari. Lo scopo ultimo di questo lavoro è quello di integrare e fornire un contributo alle conoscenze attuali nell'ambito dei parametri principali, ed in particolar modo la radiazione, che influenzano la produzione primaria e intervengono nella modellistica ad essa associata.

Lo studio principale ha riguardato la radiazione solare e in particolare la porzione definita PAR e le proprietà ottiche di nubi ed aerosol. Nonostante la sua importanza in ambito biogeochimico, gli studi di lungo periodo di misure PAR acquisite direttamente al suolo sono scarsi, così come non sono numerosi, nel Mediterraneo, gli studi riguardanti le interazioni delle nubi e degli aerosol con la radiazione PAR, in particolare con la componente diffusa. Gli obiettivi specifici riconducibili a quello principale sono stati:

- sviluppare una metodologia che permettesse di ottenere misure PAR di lungo periodo calibrate, sia nella componente globale che nella componente diffusa. La carenza di misure su intervalli temporali lunghi di radiazione PAR è in parte dovuta all'assenza di reti osservative dedicate e all'uso di sensori che necessitano di una periodica calibrazione non realizzabile in situ. Nella stazione di Lampedusa, a partire dal 2004, sono disponibili una serie di misure PAR provenienti da diversi sensori Li-190 (vedi paragrafo 2.1.1). Le misure PAR disponibili non sono correttamente calibrate, rendendole di fatto inutilizzabili. Nello stesso sito, a partire dal 2002, si sono avvicendati due radiometri MFRSR (vedi paragrafo 2.1.2) in grado di misurare la radiazione solare su più canali, quattro dei quali sovrapponibili all'intervallo PAR. La metodologia da sviluppare doveva tener conto di questa caratteristica e del fatto che le misure provenienti dai radiometri MFRSR sono costantemente calibrate in situ.
- analizzare la variabilità interannuale e la stagionalità della radiazione PAR nel Mediterraneo centrale, avendo a disposizione serie di PAR globale e diffusa di lungo periodo;
- analizzare e studiare gli effetti radiativi delle nubi e degli aerosol sulla radiazione PAR, successivamente all'applicazione della metodologia sviluppata e validata e all'implementazione di un metodo per derivare misure di irradianza PAR globale e diffusa di cielo sereno;
- studiare l'efficienza di forcing delle diverse tipologie di aerosol sull'irradianza PAR, in particolare sulla componente diffusa, per la quale al momento non ci sono molti studi disponibili.

Infine, per valutare i diversi parametri chimico-fisici marini ed atmosferici nell'area di studio, al fine di integrarli in un modello bio-ottico di produzione primaria, è stato realizzato un esperimento su campo in cui le misure di irradianza PAR sono state affiancate da misure di flusso attinico (o irradianza scalare) effettuate all'interfaccia aria-mare e in profondità. Per la validazione dei risultati del modello bio-ottico, e con lo scopo di indagare gli effetti degli eventi di deposizione desertica sulla produttività primaria, sono stati effettuati, durante la campagna, una serie di campionamenti dell'acqua di mare per successive analisi chimiche e biologiche. La campagna di misure (capitolo 5) è stata realizzata dal 22 maggio al 10 giugno 2017 ed in questo lavoro di tesi sono presentati i risultati preliminari (capitolo 6).

2. SVILUPPO DI UN METODO PER LA DETERMINAZIONE DI PAR GLOBALE E DIFFUSA

2.1. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

La strumentazione utilizzata in questo studio comprende sensori Licor Li-190 e radiometri MFRSR (Multifilter Rotating Shadowband Radiometer). Le misure ottenute con le due tipologie di strumenti, coprono un periodo di tempo compreso tra gennaio 2002 e luglio 2017.

2.1.1. Sensore PAR Li-190

Le misure della radiazione fotosinteticamente attiva presso l'Osservatorio Climatico di Lampedusa sono disponibili a partire dal 2004 quando è stato installato il primo sensore PAR Li-190. Da allora si sono susseguite nel tempo misure di PAR con sensori dello stesso tipo. Questo strumento è costituito da un diffusore, da un filtro ottico interferenziale passa-banda visibile, in grado di selezionare solo le lunghezze d'onda comprese tra 400 e 700 nm, e da un fotodiiodo in silicio. Gli errori sistematici spettrali di questo strumento non superano l'1% (Ross and Sulev, 2000). La risposta dello strumento rispetto al coseno dell'angolo zenitale di incidenza della radiazione PAR è buona, e non superiore a $\pm 5\%$ per angoli zenitali solari inferiori a 80° , mentre raggiunge un massimo del 7% a 80° (

Figura 12; Akitsu et al., 2017).

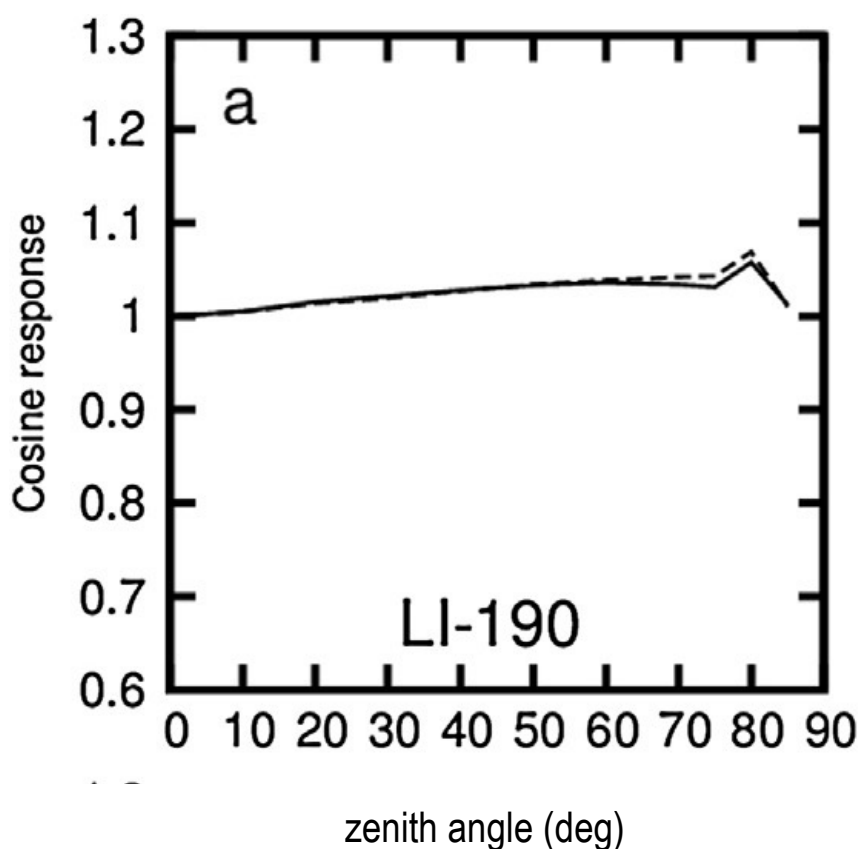


Figura 12 - Risposta coseno di due differenti sensori Li-190.

Il sensore ha una dipendenza dalla temperatura inferiore a $0.15\%/^{\circ}\text{C}$. Il sensore è calibrato utilizzando una lampada alogena al tungsteno, con rivestimento in quarzo e riconducibile allo standard NIST (U.S. National Institute of Standards and Technology) e l'incertezza di misura stimata è del 5% (tipicamente il 3%). E' consigliata una calibrazione del sensore almeno ogni due anni. Ogni strumento è dotato di un certificato di calibrazione in cui è riportato il valore della costante da utilizzare per la conversione del segnale in $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$. Questa unità di misura esprime la PAR in unità quantica che corrisponde al flusso di fotoni nell'unità di tempo e di spazio. La PAR può essere espressa anche in termini di energia [W m^{-2}] ed è possibile la conversione da un'unità all'altra attraverso un coefficiente pari a $0.22 \text{ W s } \mu\text{mol}^{-1}$ (Ross and Sulev, 2000).

2.1.2. Radiometro MFRSR

Il radiometro MFRSR è uno strumento con una maggiore complessità rispetto ai sensori PAR, ed è in grado di misurare la componente globale e diffusa dell'irradianza solare utilizzando sei canali a banda stretta ed un canale a banda larga. Le sei bande strette sono centrate all'incirca intorno alle lunghezze d'onda di 415, 500, 615, 673, 879 e 940 nm ed hanno una larghezza a metà altezza di circa 10 nm (FWHM; full width at half maximum). Lo strumento si compone di un disco diffusore al di sotto del quale dei filtri interferenziali selezionano le bande spettrali il cui segnale viene infine misurato da dei fotodiodi. Queste sei specifiche bande sono state selezionate in quanto consentono la misura dello spessore ottico degli aerosol, del vapore acqueo e dell'ozono. Il canale a banda larga copre le lunghezze d'onda comprese fra 300 e 1100 (oppure 2800) nm. Il dispositivo è dotato di una banda rotante che, proiettando la propria ombra sul sensore, consente di ottenere anche la misura della componente diffusa dell'irradianza (Harrison et al., 1994). Con una sequenza di rotazioni della banda ombreggiante, lo strumento effettua una prima misura dell'irradianza totale (con la banda ferma nella posizione di nadir), per poi ruotare in tre differenti posizioni. Nella posizione centrale delle tre, l'ombra prodotta dalla banda copre completamente il sensore bloccando l'irradianza solare diretta, mentre le altre due sono spostate di 9° rispetto alla posizione centrale. Queste due ulteriori acquisizioni servono a correggere la misura centrale di irradianza diffusa, in quanto la banda oscura una porzione di cielo troppo ampia. Infine per differenza tra irradianza totale e diffusa, si ottiene la componente diretta che, divisa per il coseno dell'angolo zenitale solare, viene riportata su una superficie normale all'angolo di incidenza. Questa misura è importante perché consente di determinare lo spessore ottico a diverse lunghezze d'onda a partire dalla legge di Bouguer-Lambert-Beer, tenendo conto del contributo di Rayleigh e dei gas. Utilizzando il metodo Langley è altresì possibile la calibrazione continua in situ dello strumento.

A causa di una sottostima dei valori di spessore ottico da parte di questo strumento, soprattutto in presenza di particelle grandi in atmosfera (esponente di Ångström piccolo) dovuto alla diffusione in avanti della radiazione verso un sensore, quello del MFRSR, con un campo visivo (FOV, "field of view") relativamente ampio, si è resa necessaria una correzione empirica delle misure (di Sarra et al., 2015). Nel lavoro di di Sarra et al. (2015) gli spessori ottici determinati dalle misure MFRSR sono state confrontate con quelli ottenuti utilizzando un altro strumento, il fotometro solare Cimel CE318 #172, avente un campo visivo più piccolo ($\text{FOV}_{\text{CIMEL}}=1.2^{\circ}$, $\text{FOV}_{\text{MFRSR}}=3.3^{\circ}$) ed in grado di misurare direttamente l'irradianza diretta. La correzione si rende necessaria in presenza di particelle e FOV grandi, mentre viceversa è trascurabile (Russel et al., 2004). In questo lavoro sono stati utilizzati i coefficienti ottenuti dal suddetto confronto, derivati da una funzione di fit di secondo grado per la correzione dei valori di spessore ottico ottenuti dal MFRSR.

In questo lavoro viene utilizzato anche l'esponente di Ångström, α , che è stato determinato utilizzando le misure del radiometro MFRSR tra le coppie di lunghezze d'onda 415/868 (Pace et al., 2006) e 495/868 nm.

I valori di irradianza calibrati nei vari canali sono calcolati utilizzando la seguente relazione:

$$M_i = (S_i EI_i)/C_i \quad \text{Eq. 23}$$

dove M_i è il valore di irradianza calibrato, S_i è il segnale acquisito dallo strumento a livello di convertitore A/D, EI_i è l'irradianza extraterrestre integrata sulla banda ed espressa in Wm^{-2} , e C_i è l'irradianza extraterrestre strumentale nell'unità del segnale ottenuta dal Langley plot. Le misure sono riportate alla distanza media Terra-Sole. L'irradianza extraterrestre EI_i è calcolata dalla convoluzione fra lo spettro di ogni singolo canale, assumendo per lo stesso una forma Gaussiana, e lo spettro solare extraterrestre dato da Kurucz (2005).

Degli strumenti operativi a Lampedusa, sono stati utilizzati per questo lavoro quelli identificati dal numero di serie #424, operativo con continuità tra il 2001 e il 2011 (eccetto che per un'interruzione di un anno tra il 2003 e il 2004) e dal numero #586, installato nel 2011 ed ancora oggi in funzione. Nella Tabella 1 sono riportate per ognuno dei due strumenti le lunghezze d'onda in cui sono centrate le bande nei sei canali.

Strumento s/n	Bande
MFRSR#424	415.6, 495.7, 614.6, 672.8, 868.7, 939.6 nm
MFRSR#586	414.7, 495.5, 613.6, 672.1, 869.2, 937.0 nm

Tabella 1– Specifiche dei MFRSR utilizzati: numero di serie e lunghezza d'onda centrale delle diverse bande.

2.2. METODOLOGIA PER LA DETERMINAZIONE DELL'IRRADIANZA PAR DA MFRSR

Uno degli obiettivi di questo lavoro è di ricostruire serie di lungo periodo di irradianza PAR correttamente calibrate. Considerando che le osservazioni provenienti dal MFRSR sono continuamente calibrate in situ e quattro delle bande ricadono nell'intervallo PAR (415, 500, 615 e 675 nm), in queste misure ci sono potenzialmente tutte le informazioni necessarie per tener conto della distribuzione spettrale dell'irradianza solare nell'intervallo PAR.

Nella prima parte di questo lavoro, è stata messa a punto una metodologia per ricavare stime di PAR globale e diffusa utilizzando le misure di MFRSR. I segnali MFRSR provenienti dalle bande ricadenti nell'intervallo PAR sono state combinate linearmente secondo la seguente relazione:

$$PAR_M = c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3 + c_4 M_4 \quad \text{Eq. 24}$$

dove PAR_M è il valore di PAR stimato da MFRSR, M_1 è l'irradianza calibrata nel canale a 415nm, M_2 nel canale a 500nm, M_3 nel canale a 615nm, M_4 nel canale a 675 nm, c_1 , c_2 , c_3 e c_4 sono i coefficienti da calcolare. Le incognite sono state determinate minimizzando lo scarto quadratico tra i valori istantanei PAR ottenuti da MFRSR (PAR_M) e i valori PAR misurati con il sensore Li-190 (PAR), quando per lo stesso era ancora valida la calibrazione:

$$D = \sum (PAR_i - PAR_{Mi})^2 \quad \text{Eq. 25}$$

dove D è la differenza quadratica, PAR_i è la i -esima misura PAR dal sensore Li-190 e PAR_{Mi} è la stima i -esima di PAR da misure MFRSR. Data la leggera differenza nelle bande dei due MFRSR in funzione a Lampedusa, si è reso necessario calcolare due serie di coefficienti. Per il MFRSR#424 lo scarto quadratico è stato calcolato rispetto alle

misure del Li-190 #36970 utilizzandone le misure effettuate tra il 2 marzo e il 30 maggio 2007. Per il MFRSR#586 sono state utilizzate invece le misure tra il 19 settembre e il 21 dicembre 2015 del Li-190 #100313.

Derivando D rispetto ai 4 coefficienti avremo:

$$\frac{dD}{dc_1} = \frac{d}{dc_1} [\sum_i (PAR_i - c_1 M_{1i} - c_2 M_{2i} - c_3 M_{3i} - c_4 M_{4i})^2] \quad Eq. 26$$

$$\frac{dD}{dc_2} = \frac{d}{dc_2} [\sum_i (PAR_i - c_1 M_{1i} - c_2 M_{2i} - c_3 M_{3i} - c_4 M_{4i})^2]$$

$$\frac{dD}{dc_3} = \frac{d}{dc_3} [\sum_i (PAR_i - c_1 M_{1i} - c_2 M_{2i} - c_3 M_{3i} - c_4 M_{4i})^2]$$

$$\frac{dD}{dc_4} = \frac{d}{dc_4} [\sum_i (PAR_i - c_1 M_{1i} - c_2 M_{2i} - c_3 M_{3i} - c_4 M_{4i})^2]$$

e ponendo la derivata uguale a zero otterremo le seguenti relazioni:

$$c_1 \sum M_{1i}^2 + c_2 \sum M_{1i} M_{2i} + c_3 \sum M_{1i} M_{3i} + c_4 \sum M_{1i} M_{4i} = \sum PAR_i M_{1i} \quad Eq. 27$$

$$c_2 \sum M_{2i}^2 + c_1 \sum M_{2i} M_{1i} + c_3 \sum M_{2i} M_{3i} + c_4 \sum M_{2i} M_{4i} = \sum PAR_i M_{2i}$$

$$c_3 \sum M_{3i}^2 + c_1 \sum M_{3i} M_{1i} + c_2 \sum M_{3i} M_{2i} + c_4 \sum M_{3i} M_{4i} = \sum PAR_i M_{3i}$$

$$c_4 \sum M_{4i}^2 + c_1 \sum M_{4i} M_{1i} + c_2 \sum M_{4i} M_{2i} + c_3 \sum M_{4i} M_{3i} = \sum PAR_i M_{4i}$$

A questo punto le 4 equazioni lineari sono risolvibili applicando la regola di Cramer e ricavando i coefficienti c_1 , c_2 , c_3 e c_4 che, inseriti nell'equazione 24, ci consentono di ottenere una stima della PAR calibrata a partire da misure MFRSR sia nella sua componente globale che in quella diffusa.

2.3. VERIFICA DELLA METODOLOGIA

Al fine di verificare se le informazioni provenienti da MFRSR fossero utilizzabili per derivare l'irradianza PAR, le misure delle singole bande sono state messe in relazione con la PAR misurata (Figura 13). Il set di dati utilizzato per questa prima analisi è derivato dal MFRSR#424 e dal sensore PAR Li-190 #36970 considerando tutte le condizioni atmosferiche, ovvero comprendenti cielo sereno e cielo nuvoloso.

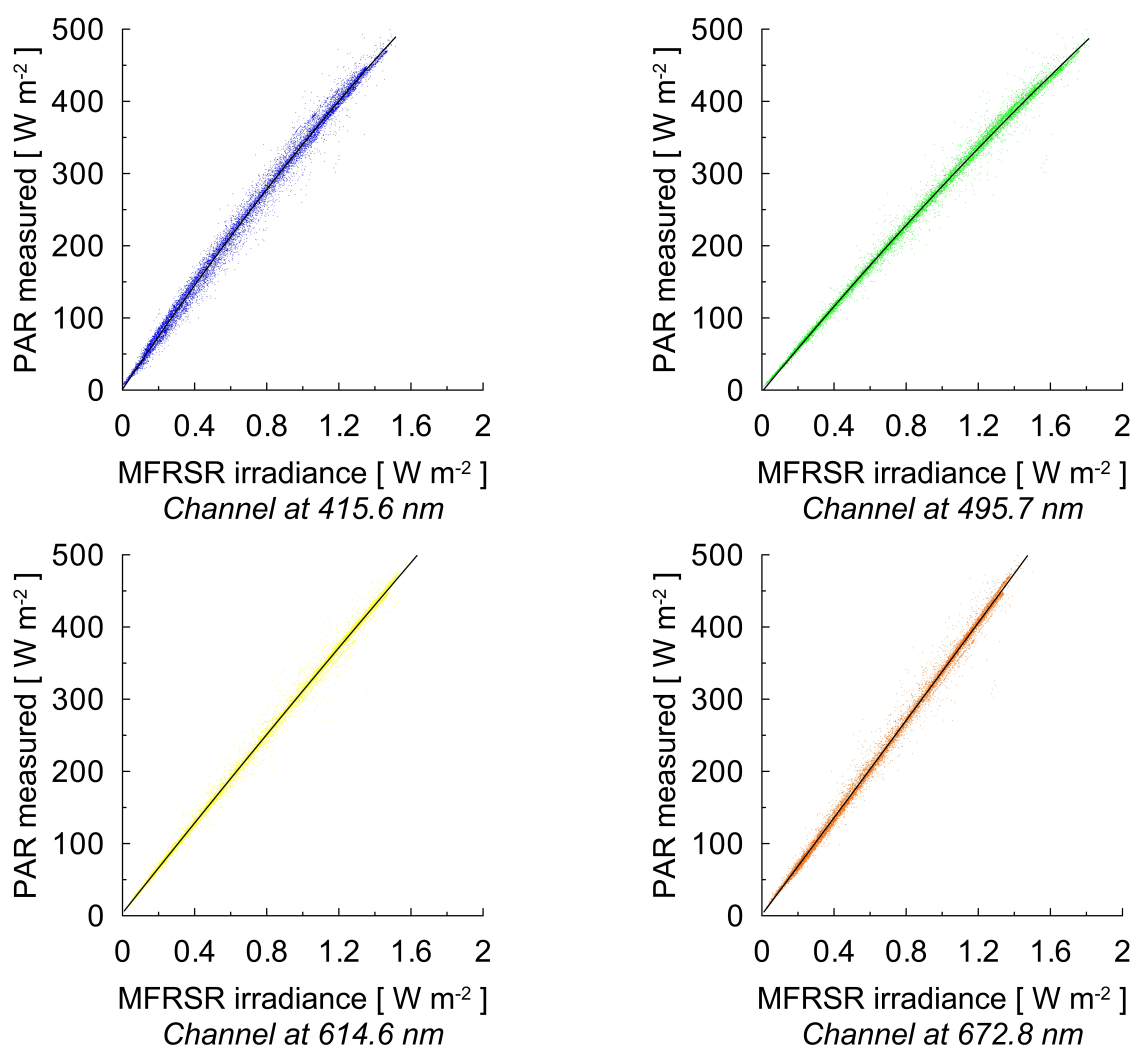


Figura 13 – Valori di irradianza PAR rispetto alle irradianze nei quattro canali MFRSR centrati a 415.6, 495.7, 614.6 e 672.8 nm considerando tutte le condizioni atmosferiche.

La funzione cosiddetta di “fit” che meglio riproduce l’andamento dei dati, soprattutto per le lunghezze d’onda più corte, è una polinomiale di secondo grado. Il coefficiente di correlazione, r^2 , è molto elevato e la radice dello scarto quadratico medio (RMSD, Root Mean Square Deviation) è relativamente piccola. I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 2.

Lunghezze d’onda centrali dei canali MFRSR	415.6 nm	495.7 nm	614.6 nm	672.8 nm
RMSD (W/m²)	11.213	8.399	7.785	8.803
r^2	0.9925	0.9958	0.9964	0.9954

Tabella 2 – Coefficienti di correlazione (r^2) e radice dello scarto quadratico medio (RMSD) tra PAR misurato e l’irradianza delle singole bande MFRSR.

Anche una funzione lineare tuttavia mostra una buona corrispondenza, soprattutto per le bande centrate a 614.6 e 672.8 nm. Il radiometro MFRSR si dimostra quindi uno strumento che ha buone potenzialità per poter stimare la PAR. La miglior stima si ottiene comunque adoperando le quattro bande MFRSR ricadenti nell’intervallo PAR, e derivando i coefficienti dell’equazione 24. Questi sono stati calcolati utilizzando i dati MFRSR#424 comprendenti tutte le condizioni atmosferiche, ovvero selezionando i dati corrispondenti a condizione di cielo sereno e infine

quelli in condizione di cielo sereno abbinate a bassi valori di spessore ottico degli aerosol (< 0.15). I risultati sono riportati nella Tabella 3.

	c_1	c_2	c_3	c_4
Tutte le condizioni atmosferiche	96.09	2.30	-28.94	271.5
Cielo sereno	68.69	12.76	-18.77	273.81
Cielo sereno + $\tau < 0.15$	230.24	-226.97	-111.41	503.17

Tabella 3 – Coefficienti della regressione lineare tra PAR e i segnali calibrati MFRSR nelle quattro bande espressi in Wm^{-2} in diverse condizioni atmosferiche.

I quattro coefficienti risultano piuttosto diversi tra loro e, confrontando i valori PAR_M ottenuti applicando l'equazione 24 ai valori PAR misurati (PAR), si ottiene una buona correlazione lineare nelle differenti condizioni atmosferiche, e un'accuratezza migliore selezionando i dati in condizione di cielo sereno. Questo è dovuto all'elevata variabilità temporale delle nubi ed alla non perfetta simultaneità nell'acquisizione delle misure tra sensore PAR e MFRSR. Le differenze nei coefficienti ci suggeriscono che il MFRSR sia in grado di tener conto delle variazioni spettrali indotte dagli aerosol con diverse proprietà ottiche. I valori di r^2 , insieme al valore della radice dello scarto quadratico medio, sono riportati nella Tabella 4.

	Tutte le condizioni atmosferiche	Cielo sereno	Cielo sereno + $\tau < 0.15$
RMSD (W/m^2)	7.7765	3.127	3.093
r^2	0.9965	0.9992	0.9992
n	11854	4124	2359

Tabella 4 – Radice dell'errore quadratico medio (RMSD, Root Mean Square Deviation), coefficiente di correlazione lineare, r^2 , e numero dei dati, n , confrontati tra la PAR misurata e la PAR_M calcolata da MFRSR per le diverse condizioni atmosferiche.

Analizzando la distribuzione degli scarti relativi tra PAR_M e PAR in tutte le condizioni atmosferiche (Figura 14a) e in quelle di cielo sereno (Figura 14b), possiamo osservare che le deviazioni sono centrate in entrambi i casi intorno a zero, con una forma più simmetrica per i casi di cielo sereno. La differenza tra le due distribuzioni, anche in questo caso, mostra l'effetto delle nubi soggette ad una maggiore variabilità temporale e la non perfetta simultaneità delle misure.

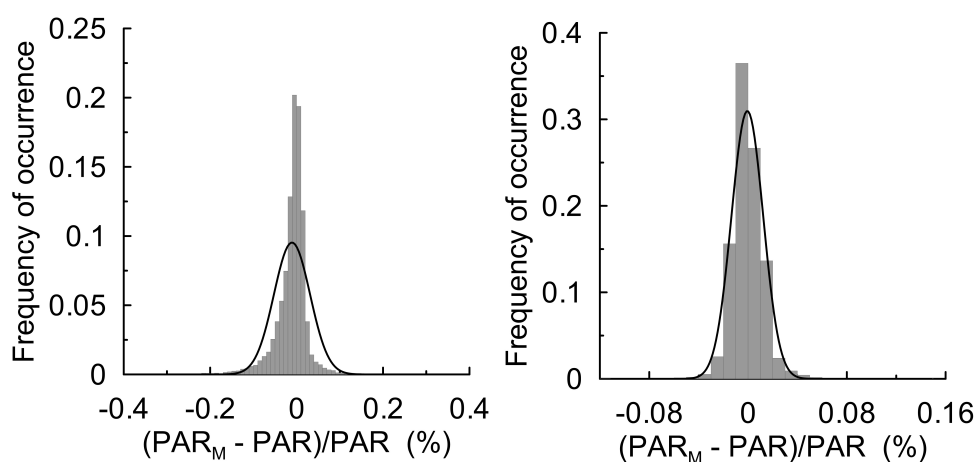


Figura 14– Distribuzione degli scarti relativi tra PAR_M e PAR (a) in tutte le condizioni atmosferiche e (b) in condizioni di cielo sereno. In nero la curva gaussiana che approssima le distribuzioni.

La deviazione standard della distribuzione in Figura 14a è pari a 0.042, mentre quella in Figura 14b è pari a 0.013. L'algoritmo proposto è in grado pertanto di riprodurre l'irradianza PAR con un'incertezza tra $\pm 4\%$ e $\pm 1.3\%$. L'incertezza assoluta della misura PAR, come detto, è del 3-5% e, sommata quadraticamente all'incertezza di PAR_M , ci fornisce una stima dell'incertezza totale pari a 5-6 % se consideriamo tutte le condizioni atmosferiche e del 3-5% per le condizioni di cielo sereno.

Il radiometro MFRSR, per ogni canale disponibile misura anche la componente diffusa dell'irradianza. Applicando i coefficienti della Tabella 3 ottenuti in tutte le condizioni atmosferiche a questi valori, è stato possibile ottenere misure di PAR diffusa. Per la verifica dell'attendibilità del metodo anche per questa componente, non è stato possibile fare immediatamente un confronto con misure in situ in quanto inizialmente non disponibili. Si è pertanto utilizzata una simulazione della PAR diffusa ottenuta da un modello di trasferimento radiativo (MODTRAN 5.3, MODerate resolution atmospheric TRANsmission), con valori discreti ogni 0.2 nm. Il modello è stato inizializzato utilizzando profili atmosferici misurati il giorno 28/06/2013 durante la campagna di misura ChArMEx (Chemistry and Aerosol Mediterranean Experiment) a Lampedusa. Sono stati simulati angoli zenitali solari differenti (20° , 60° e 75°) e diverse condizioni di aerosol e nubi, con spessori ottici degli aerosol di 0.3 e 1.0 e spessore ottico delle nubi di 38 e 133. L'irradianza spettrale diffusa ottenuta con questo modello è stata poi integrata nell'intervallo PAR. I risultati di questo confronto sono sintetizzati in Figura 15.

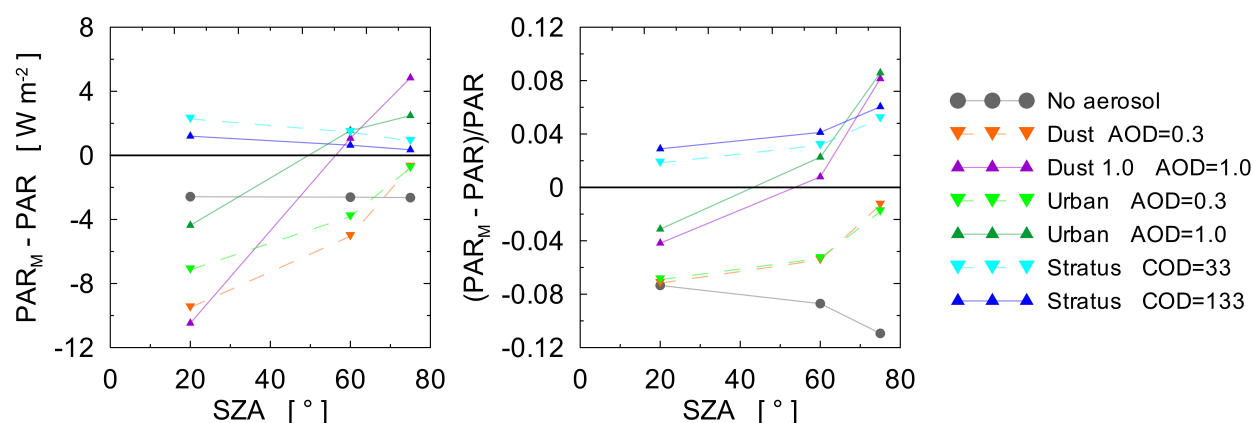


Figura 15– Differenze assolute (a sinistra) e relative (a destra) tra l'irradianza PAR diffusa ottenuta da modello e PAR_M .

Le differenze in termini assoluti tra le due irradianze PAR sono comprese fra 5 e $11 W m^{-2}$ mentre nei casi di cielo sereno e con la massima copertura nuvolosa, questa differenza non supera i $3.5 W m^{-2}$. Le differenze assolute maggiori le troviamo con un angolo zenitale solare di 20° in presenza di aerosol, probabilmente a causa dell'effetto che hanno le proprietà ottiche di aerosol di diverso tipo sulle diverse lunghezze d'onda. E' probabile che questo induca un cambiamento maggiore della forma spettrale dell'irradianza diffusa rispetto alla componente globale. Va ricordato che alcune delle tipologie di aerosol simulate con MODTRAN (soprattutto di tipo urbano) sono infrequenti a Lampedusa, ma sono state utilizzate al fine di validare il metodo in un ampio intervallo di condizioni. In termini relativi, invece, le differenze maggiori si hanno in assenza di aerosol e in condizioni di cielo sereno. Questo è dovuto al fatto che, in queste condizioni, la quantità di irradianza diffusa è molto ridotta e la variazione relativa risulta essere maggiore. Mediamente, considerando tutte le casistiche sopra riportate, gli scarti relativi variano dal -3.7% per un angolo zenitale solare di 20° , a -1.6 % a 60° fino a +1.5% a 75° .

Sulla base di questa simulazione, l'incertezza nel riprodurre l'irradianza PAR diffusa utilizzando il metodo proposto è intorno al 7% e, sommandola quadraticamente all'errore assoluto nella misura PAR (3-5%), otteniamo un'incertezza totale non superiore al 9%.

L'applicazione di questa metodologia alle misure MFRSR #424, ci ha consentito di ottenere misure PAR dal 2002 fino al 2011, quando lo strumento fu sostituito dal MFRSR #586 avente le sei bande strette centrate su lunghezze d'onda leggermente differenti (vedi Tabella 1). Si è reso necessario, pertanto, ripetere l'algoritmo per determinare i nuovi coefficienti. Il sensore PAR interessato in questo caso è stato il Li-190 #100313 del quale sono state utilizzate le misure tra il 19 settembre e il 21 dicembre 2015. Le serie definitive di coefficienti determinati dalle misure MFRSR #424 e #586, sono riportate nella Tabella 5.

MFRSR s/n	c_1	c_2	c_3	c_4
424	96.09	2.30	-28.94	271.5
586	240.50	-218.23	91.58	252.432

Tabella 5 – Coefficienti della regressione lineare tra PAR e i segnali calibrati MFRSR nelle quattro bande espressi in Wm^{-2} .

A partire dal 18/02/2016, è stato installato a Lampedusa il sensore PAR #101552 su un inseguitore solare dotato di sfere ombreggianti. Con lo stesso meccanismo della banda rotante MFRSR, le sfere proiettano la propria ombra sul diffusore dello strumento e consentono le misure della componente PAR diffusa. I rilevamenti ottenuti in questo modo hanno reso possibile una verifica dell'attendibilità del metodo utilizzando misure in situ e non delle simulazioni. I valori di irradianza PAR diffusa acquisiti tra il 19 febbraio e il 25 maggio 2016 sono stati confrontati con quelli derivati dal radiometro MFRSR (PAR_M). I dati sono stati mediati su intervalli di 5 minuti e tengono in considerazione tutte le condizioni atmosferiche (Figura 16). L'incertezza che si ottiene è pari a circa il 9% per un'incertezza totale del 10%. Dalla simulazione con il modello di trasferimento radiativo avevamo ottenuto un'incertezza totale del 9%.

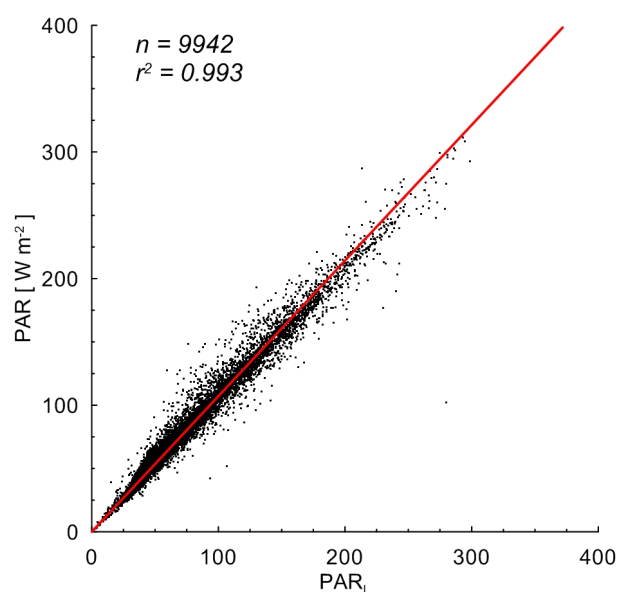


Figura 16 – Confronto misure PAR_L diffusa e irradianza PAR determinata con MFRSR.

I risultati ottenuti descritti finora, sono stati pubblicati in un articolo pubblicato sulla rivista Applied Optics nel 2016.

2.4. CASI DI STUDIO

Per verificare la capacità della metodologia di restituire valori di PAR coerenti con le diverse condizioni atmosferiche, gli stessi sono stati confrontati con misure ottenute da sensori PAR in cinque giorni selezionati nel 2007 (3 marzo, 24 aprile, 3 maggio, 5 maggio e 13 maggio; Trisolino et al., 2017). Ciascuna delle giornate selezionate sono rappresentative di differenti condizioni atmosferiche: il 3 marzo, il 5 maggio e il 13 maggio sono giorni di cielo sereno. Utilizzando i valori di spessore ottico, dell'esponente di Ångström, di PM10 e le traiettorie delle masse d'aria ottenute con il modello HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Intergrated Trajectory) della NOAA (Pace et al., 2006), è stato caratterizzato l'aerosol per queste tre giornate. L'archivio dei dati meteorologici utilizzati come input nel modello HYSPLIT è quello derivato dal progetto di rianalisi NCEP/NCAR (NCEP, National Centers for Environmental Prediction; NCAR, National Center for Atmospheric Research), avente una risoluzione spaziale di 2,5 ° su griglia gaussiana. I dati sono riassunti nella Tabella 6 mentre in Figura 17 sono riportate le retrotraiettorie.

Data	AOD	Esponente di Ångström	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Origine della traiettoria
3 marzo 2007	0.06	1.23	23.4	Massa d'aria discendente W
5 maggio 2007	0.76	0.16	46.7	Algeria/Tunisia
13 maggio 2007	0.1	0.91	16.7	Mediterraneo NW

Tabella 6 - Spessore ottico a 500 nm, esponente di Ångström, PM10 e origine delle masse d'aria nei tre giorni selezionati.

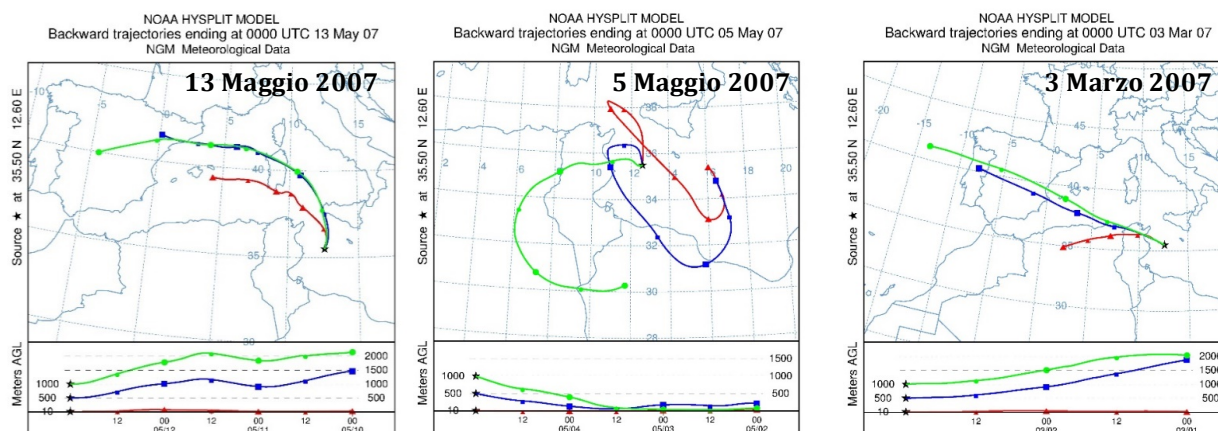


Figura 17 - Retrotraiettorie delle masse d'aria sopra Lampedusa nei giorni selezionati (modello HYSPLIT)

I tre giorni selezionati sono contraddistinti da condizioni di aerosol molto diverse, sia a terra che nella colonna d'aria. Il 3 marzo è un giorno con condizioni di cielo pulito, situazione che a Lampedusa si verifica quando ha luogo una divergenza nella bassa troposfera e masse d'aria troposferiche libere sono trasportate verso la superficie (Pace et al., 2006). Il 5 maggio vi è invece un intenso evento di trasporto di aerosol desertico, caratterizzato da un elevato valore di spessore ottico e particelle di grandi dimensioni (esponente di Ångström piccolo). La concentrazione di aerosol alla superficie è moderatamente elevata, suggerendo un trasporto degli aerosol al di sopra dello strato mescolato, come evidenziato anche dalle traiettorie delle masse d'aria. Questo tipo di evento e condizioni non sono rare a Lampedusa (Marconi et al., 2014).

Il 13 maggio è infine caratterizzato da uno spessore ottico medio-basso e un valore dell'esponente di Ångström vicino alla media annuale osservata a Lampedusa (Pace et al., 2006).

In Figura 18 sono riportati i valori istantanei di PAR derivata da MFRSR (PAR_M), quelli misurati con il sensore (PAR) e il fit tra i due.

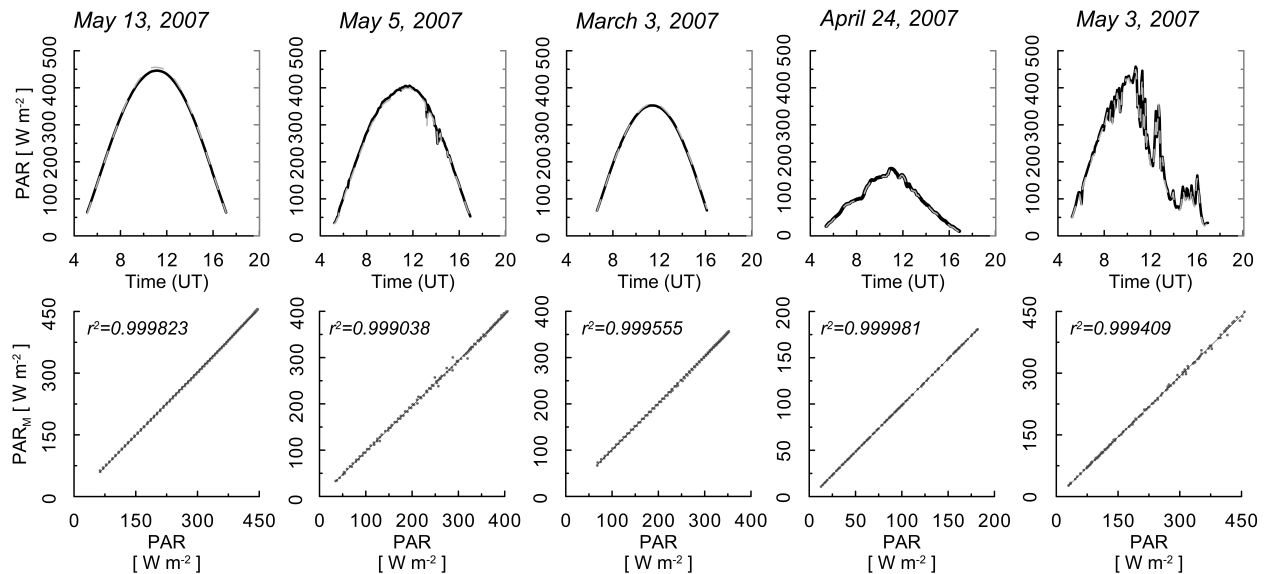


Figura 18- In alto è riportata l'evoluzione di PAR (linea nera) e PAR_M (linea grigia) per i cinque giorni selezionati. In basso ci sono i relativi grafici a dispersione con la linea di fit e il coefficiente di correlazione r^2 .

Il 24 aprile e il 3 maggio sono stati selezionati in quanto rappresentativi di giorni con differente copertura nuvolosa. Il 24 aprile è caratterizzato da una copertura quasi uniforme ed uno strato di nubi abbastanza spesso e persistente durante la giornata. Il 3 maggio rappresenta invece una giornata con copertura nuvolosa variabile. Il metodo si rivela dunque abile a determinare in maniera accurata l'irradianza PAR in differenti condizioni atmosferiche.

Sovrapponendo ai valori istantanei di PAR globale, quelli della componente diffusa, possiamo osservare come questa vari in funzione delle condizioni atmosferiche presenti (Figura 19)

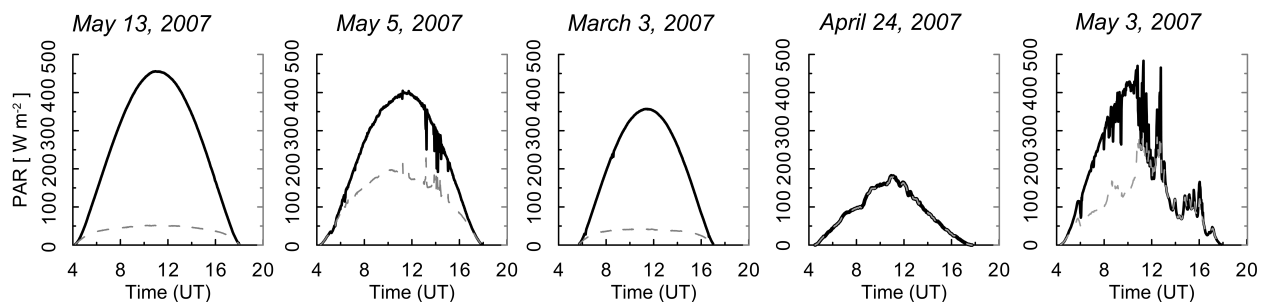


Figura 19 - Evoluzione dei valori istantanei di PAR globale (linea nera) e PAR diffusa (linea grigia) determinati dalle misure di MFRSR nei cinque giorni selezionati.

È interessante notare come la componente diffusa aumenti notevolmente nei giorni nuvolosi e con aerosol desertico, mentre risulta sovrapposta a quella globale in caso di copertura nuvolosa omogenea (24 aprile e pomeriggio del 3 maggio). Inoltre in queste ultime due condizioni la componente globale PAR risulta notevolmente attenuata.

3. EVOLUZIONE E VARIABILITA' DEL PAR NEL MEDITERRANEO CENTRALE

3.1. DETERMINAZIONE DI SERIE DI LUNGO PERIODO DI MISURE PAR ED INCERTEZZE

Utilizzando i 4 coefficienti (Tabella 5) ottenuti con la metodologia sopra descritta, è stato possibile ottenere una serie storica di lungo periodo (dal 2002 al 2016) di misure PAR sia nella componente globale che in quella diffusa. Misure in situ di lungo periodo di queste due componenti sono rare, soprattutto in ambiente marino (come ben rappresentato dall'isola di Lampedusa). A partire dal 2004 le misure sono disponibili con una risoluzione di 15 secondi. I dati sono stati mediati sulle 24 ore escludendo i valori acquisiti ad angoli zenitali solari maggiori di 80° a causa dell'errore dovuto alla risposta coseno strumentale (Mizoguchi et al., 2010, Akitsu et al., 2017). La sottostima giornaliera prodotta a causa di questa limitazione è pari a circa $1.4 \pm 0.5 \text{ W m}^{-2}$ per la componente globale e $1.1 \pm 0.3 \text{ W m}^{-2}$ per quella diffusa. Da queste misure sono state calcolate le medie mensili con un numero minimo di valori medi giornalieri non inferiore a 27.

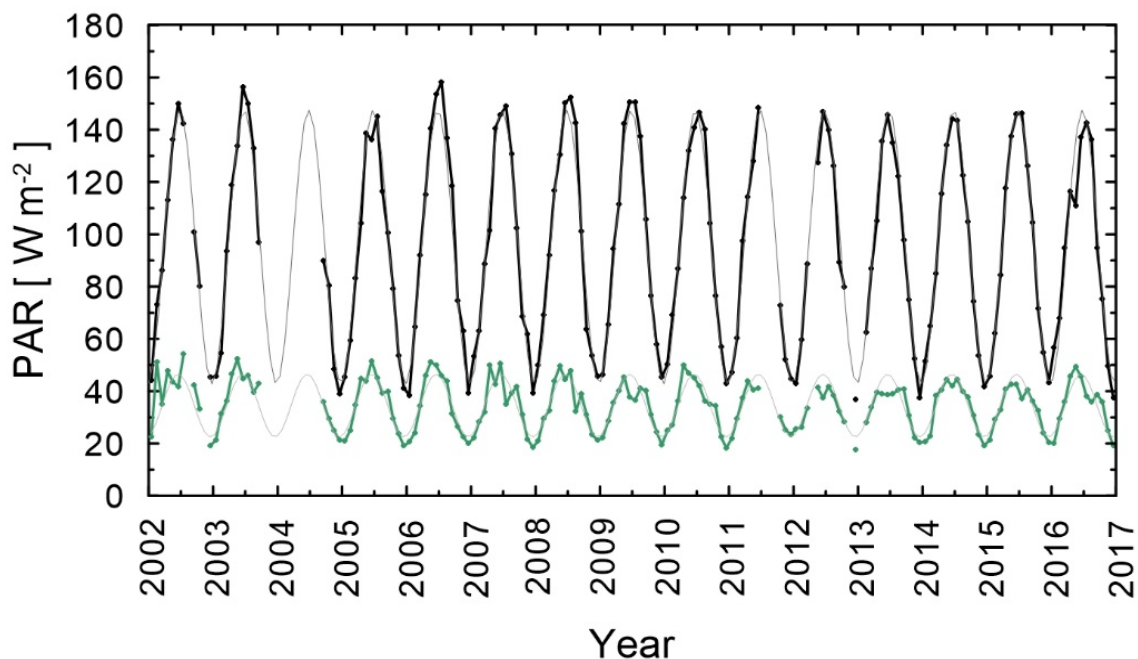


Figura 20– Serie temporali delle medie mensili PAR in tutte le condizioni atmosferiche nella componente globale (linea nera) e nella componente diffusa (linea verde).

In Figura 20 sono rappresentate le serie con le medie mensili nelle due componenti PAR (globale e diffusa). Il ciclo annuale è evidente, con un massimo estivo e un minimo nei mesi invernali, guidato soprattutto dall'elevazione dell'angolo zenitale solare. Osservando invece la variabilità interannuale, la componente diffusa è quella che mostra le differenze maggiori, come si evince anche dal ciclo intra-annuale medio, comprendente le misure acquisite tra il 2002 e il 2016 (Figura 21).

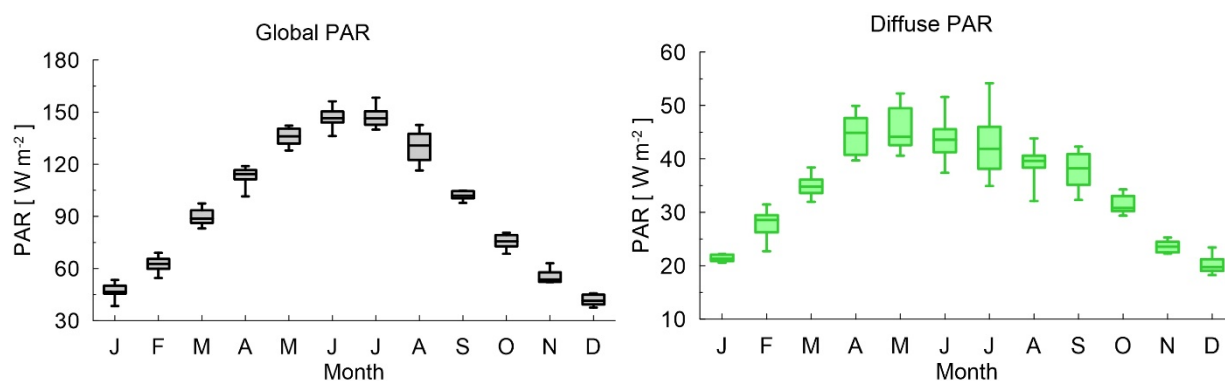


Figura 21 – Evoluzione intra-annuale della mediana, del primo e terzo quartile e del valore massimo e minimo delle medie mensili PAR globale (a sinistra) e diffusa (a destra).

L'evoluzione annuale della componente PAR globale mostra un singolo valore massimo nel mese di luglio mentre la componente diffusa ha un andamento più articolato e mostra due massimi, uno nel mese di aprile e l'altro in quello di giugno.

Analisi di questo tipo sulla componente PAR della radiazione solare non sono numerose e soprattutto per la frazione diffusa. Nella Tabella 7 è riportata una sintesi dei confronti con alcuni lavori nella bibliografia esistente con dati ottenuti a latitudini simili a quella di Lampedusa.

Autori	Siti	Differenze nel ciclo intra-annuale di PAR globale	Differenze nel ciclo intra-annuale di PAR diffusa
Yu et al. (2015)	Goodwin Creek (34.3°N, 89.9°W, 98 m s.l.m.)	12% in estate 3% in inverno	
	Desert Rock (36.6° N, 116.0 °W, 1007 m s.l.m.)	3% in estate 4% in inverno	
Alados et al. (1996)	Almeria, Spagna (36.83° N, 2.41°W)	10%	
Jacovides et al. (2004)	Athalassa (Cipro)	4% in estate 8% in inverno	
Dye (2004)	SPG ARM (Southern Great Plains Atmospheric Radiation Measurement) (36.6°N, 97.5°W, 314 m s.l.m.)		Min 7% (luglio) Max 19% (giugno)
Wang et al. (2017)	US-fuf, (35.09° N, 111.76° W, 2180m s.l.m.)		17-52%
	US-fwf (35.45° N, 111.77° W, 2270m s.l.m.)		25-54%

Tabella 7 – Riepilogo nelle differenze nel ciclo intra-annuale della PAR globale e diffusa misurata a Lampedusa rispetto ad altri lavori.

E' stato possibile confrontare i risultati ottenuti in questo studio con il lavoro di Yu et al. (2015) basato su misure giornaliere del 2011 in diversi siti all'interno della rete SURFRAD (Surface Radiation) negli Stati Uniti. I siti selezionati per il confronto si trovano ad una latitudine simile a quella di Lampedusa ma a quote e in ambienti totalmente differenti. Nonostante questo, le differenze non sono elevate tra i diversi set di dati.

Spostandoci invece nel Mediterraneo, il confronto è possibile con un lavoro di Alados et al. (1996) relativo al sito di Almeria (36.83° N, 2.41°W). Il sito si trova ad una latitudine confrontabile con quella di Lampedusa, ma è sulla costa meridionale spagnola. Le differenze riscontrate tra i due set di dati sono entro il 10%, con le differenze maggiori trovate nel mese di marzo. Uno studio effettuato invece nel Mediterraneo orientale è quello di Jacovides et al. (2004). Le osservazioni sono state effettuate in tre anni (settembre 1997 – maggio 2000) nel sito di Athalassa

(Cipro). Anche in questo caso le differenze con le misure di Lampedusa sono di circa il 4% in estate e l'8% in inverno.

Volendo confrontare invece i risultati ottenuti sulla componente PAR diffusa, non ci sono studi di nostra conoscenza basati su osservazioni dirette sul mare o su piccole isole. E' stato possibile confrontare l'evoluzione annuale della PAR diffusa con le misure fatte da Dye (2004) presso il sito continentale SPG ARM negli Stati Uniti tra il 1° marzo e il 31 luglio 2000. Il sito si trova ad una latitudine paragonabile con Lampedusa e dal confronto sono emerse differenze tra un minimo del 7% in luglio e un massimo del 19% in giugno. In un lavoro più recente Wang et al. (2017) hanno stimato con diverse metodologie la componente diffusa PAR da osservazioni fatte in Canada e negli Stati Uniti utilizzando i sensori Delta-T BF3. Qui le differenze sono consistenti in quanto i due siti si trovano a circa 2200 m s.l.m. e sono rappresentativi di due ambienti diversi: di savana scura nel caso della stazione US-fuf e ambiente della prateria nordamericana nel caso della stazione US-fwf. La quota dei due siti e l'albedo al suolo hanno probabilmente il ruolo maggiore in questa variabilità, oltre alle nubi.

Le nubi, dopo l'angolo zenitale solare, giocano un ruolo fondamentale nel modulare l'irradianza PAR globale e diffusa. Infatti, il rapporto tra PAR diffusa e PAR globale è pari a 0.39 ± 0.08 con una significativa variabilità stagionale, da 0.5 in inverno a 0.25-0.3 in estate. Le nubi hanno un duplice effetto sulla PAR: da un lato attenuano la componente globale, dall'altro aumentano l'intensità di quella diffusa, particolarmente nel periodo invernale, quando vi sono condizioni atmosferiche meno stabili e la copertura nuvolosa è maggiore.

3.1.1. Sensori PAR disponibili ed intercalibrazione

A partire dal 2004, presso la stazione di osservazioni di Lampedusa, sono stati installati diversi sensori PAR Li-190. Nella Tabella 8 è riportato un riepilogo dei sensori installati a Lampedusa tra il 2004 e il 2017, con la data di calibrazione e il periodo in cui sono rimasti in funzione.

Sensore PAR s/n	Data di calibrazione	Periodo di funzionamento
PAR Q30819	10/04/2002	Giugno 2004 – Marzo 2015
PAR Q30818	10/04/2002	Settembre 2004 – Settembre 2005
PAR Q30382	03/01/2002	Luglio 2005 – Novembre 2007
PAR Q36969	27/11/2006	Marzo 2015 – Ottobre 2017
PAR Q36970	27/11/2006	Marzo 2007 – Luglio 2012
PAR Q36971	27/11/2006	Luglio 2010 – Marzo 2015
PAR Q100313	06/05/2015	Settembre 2015 – Maggio 2016
PAR Q101551	15/12/2015	Febbraio 2016 – Ottobre 2017
PAR Q101552	15/12/2015	Febbraio 2016 – Ottobre 2017
PAR Q102974	15/04/2016	Dicembre 2016 – Ottobre 2017

Tabella 8 – Riepilogo installazioni sensori PAR Li-190 a Lampedusa. I dati dei due sensori evidenziati sono quelli utilizzati in questo lavoro.

Come detto, ogni sensore dovrebbe essere disinstallato e inviato per la calibrazione ogni 2 anni. Questa operazione, oltre ad avere un costo, comporta l'interruzione delle misurazioni con serie temporali non continue. Una possibile soluzione è quella dell'intercalibrazione tra i diversi sensori, ma l'errore intrinseco di ciascuno strumento, rende difficile questa procedura, non riuscendo a stabilire con facilità un riferimento da utilizzare. La metodologia

sviluppata che deriva l'irradianza PAR da MFRSR continuamente calibrato in situ, consente di avere un riferimento e di poter calibrare ciascun sensore riferendolo a queste misure.

3.1.2. Degradazione dei sensori PAR

Avere a disposizione una serie di misure PAR calibrate in un intervallo temporale di 15 anni, ha consentito di verificare il comportamento dei diversi sensori PAR installati a Lampedusa. Tutti gli strumenti hanno mostrato un declino della sensibilità strumentale con il passare del tempo. In Figura 22, tutti i sensori installati presso la stazione di Lampedusa sono stati confrontati con le misure PAR_M globale calibrate derivate da MFRSR.

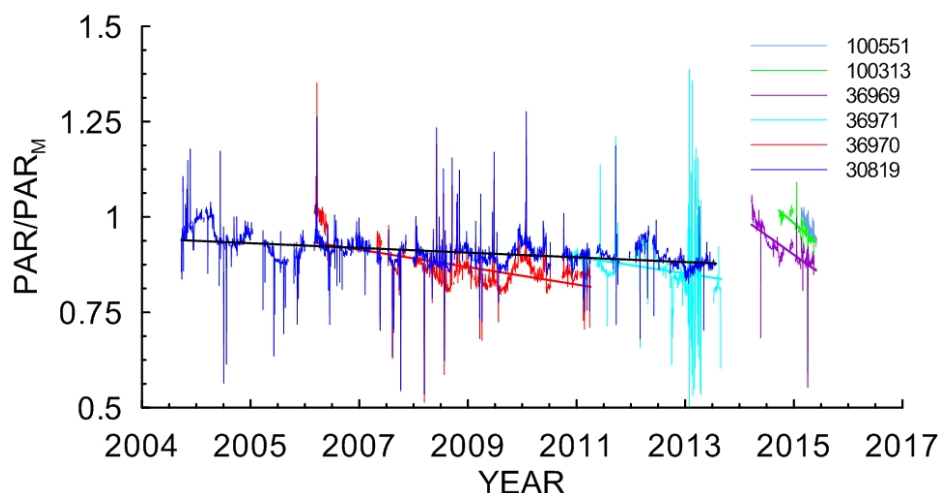


Figura 22– Confronto di misure PAR ottenute dai diversi sensori installati a Lampedusa e le misure di PAR_M globale calibrate.

La riduzione della sensibilità calcolata considerando almeno 2 anni, è risultata essere compresa tra 0.6 e 2.3% per ogni anno. Mizoguchi et al. (2010) hanno trovato nel loro studio un declino dell'1-3% dopo un anno di misure in campo di diversi sensori. In alcuni casi, la riduzione che è emersa dai dati del presente lavoro è risultata essere rapida e in un intervallo di pochi mesi (solitamente quelli iniziali), con valori superiori al 15% per anno. Variazioni di questo tipo sono state riscontrate anche in un lavoro di Blum e Schwank del 1985 e più recentemente da Akitsu et al. (Figura 23; 2017).

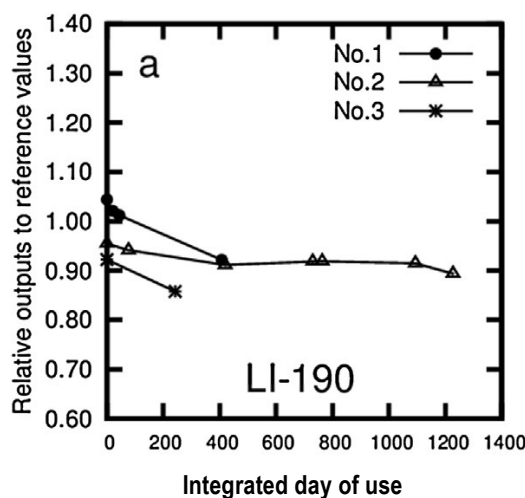


Figura 23- Degradazione della sensibilità di lungo periodo del sensore PAR Li-190 (Akitsu et al., 2017)

Questi risultati sono interessanti e ci suggeriscono la necessità di calibrare con frequenza gli strumenti e di utilizzare misure ridondanti. La possibilità di poter calibrare gli strumenti in situ, come realizzato in questo lavoro, si dimostra molto utile per avere misure PAR di lungo periodo sempre calibrate, con una precisione migliore rispetto alle osservazioni che abitualmente possono essere ottenute con i classici sensori PAR.

3.2. DETERMINAZIONE DELL'IRRADIANZA PAR DI CIELO SERENO

Al fine di studiare l'effetto delle nubi sull'irradianza PAR, è utile conoscere l'andamento della stessa in condizioni di cielo sereno. Per poter ricostruire l'andamento della PAR in condizioni di cielo sereno, è stato utilizzato l'algoritmo sviluppato da Biavati e di Sarra (2004) e la funzione di fit proposta da Long e Ackermann per la radiazione solare (SW, Shortwave; 2000). Biavati e di Sarra (2004) hanno adattato il metodo di Long e Ackerman (2000) alle proprietà degli aerosol osservate a Lampedusa. Questa metodologia è basata sull'identificazione delle condizioni di cielo sereno utilizzando le misure dei radiometri MFRSR, anche in presenza di uno spessore ottico degli aerosol (AOD, Aerosol Optical Depth) elevato. L'algoritmo si basa su una serie di test: si assume che l'irradianza globale normalizzata in un giorno di cielo sereno dipenda dall'angolo zenitale solare e il suo valore debba ricadere entro un certo intervallo; la stessa assunzione viene fatta per l'irradianza diffusa e si verifica che la stessa non superi un certo valore massimo; si effettua un confronto fra la derivata prima dei dati al suolo con la derivata prima della funzione teorica che descrive la curva di cielo sereno; si assume che il rapporto tra irradianza diffusa e globale sia costante e si verifica che questo rapporto sia entro un valore soglia; infine, implementando il metodo di Long e Ackerman, Biavati e di Sarra hanno aggiunto un'ultima verifica che non scartasse dati a causa di valori soglia troppo stringenti ed è basata sul confronto della derivata seconda dell'irradianza globale in funzione del tempo rispetto a quella teorica. Il metodo è stato verificato utilizzando le immagini acquisite con un Total Sky Imager ed è in grado di discriminare tra nuvole e un'atmosfera carica di aerosol.

Al fine di ricostruire l'irradianza di cielo sereno, sono stati dapprima selezionate le misure PAR in condizioni di cielo sereno determinati con il metodo di Biavati e di Sarra. Successivamente, è stato applicato il metodo di fit proposto da Long e Ackermann (2000) ai giorni di cielo parzialmente nuvoloso, utilizzando la seguente funzione:

$$F(\theta) = A(\cos \theta)^B \quad \text{Eq. 28}$$

dove θ è l'angolo zenitale solare, il coefficiente A rappresenta l'irradianza PAR di cielo sereno ad un angolo zenitale solare pari a 0° , e il coefficiente B include i possibili effetti della risposta coseno dello strumento. La curva di *fit* include anche la possibile influenza delle componenti atmosferiche. Il contributo del vapore acqueo è trascurabile in quanto interessa una parte marginale dell'intervallo di lunghezze d'onda dell'irradianza PAR. La funzione 28, adoperando i dati in condizioni di cielo sereno selezionati con la metodologia sopra descritta, è in grado di ricostruire la curva PAR anche nelle frazioni temporali nuvolose (Figura 24).

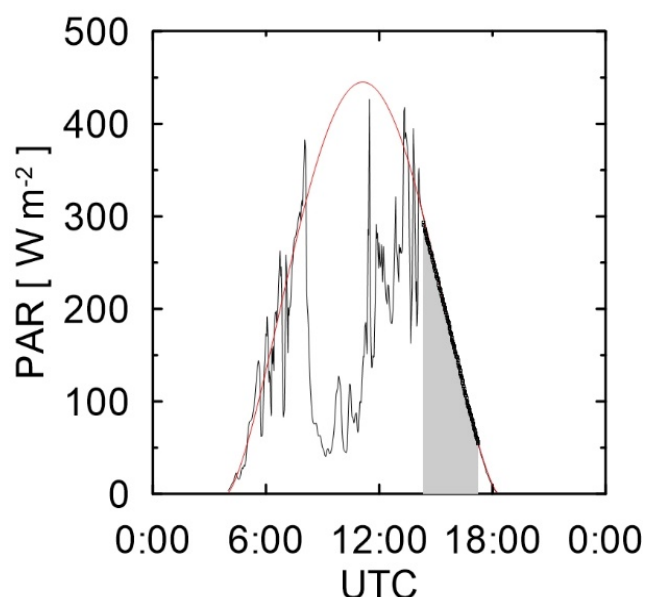


Figura 24– Esempio di applicazione della funzione di fit (linea rossa) ad un giorno (04/06/2016) parzialmente nuvoloso (linea nera). I punti neri rappresentano i dati di cielo sereno selezionati con il metodo di Biavati e di Sarra (2004).

I coefficienti A e B sono stati ricavati per ogni singolo giorno e, con un controllo visivo/manuale, sono stati eliminati i fit incompleti o inadeguati, determinati da intervalli di cielo sereno troppo brevi o distribuiti male nell'arco della giornata. I valori dei coefficienti A e B ottenuti sono riportati in Tabella 9

	A	SD	B	SD
Global PAR	495.18	31.46	1.21	0.07
Diffuse PAR	86.80	35.35	0.50	0.15

Tabella 9 – Valore medio dei coefficienti A e B per le componenti PAR globale e diffusa con relativa deviazione standard (SD).

3.3. RISULTATI, ANALISI E DISCUSSIONE

Le serie di PAR globale e diffusa dal 2002 al 2016, nei paragrafi che seguono, sono state analizzate e confrontate con altri studi, in diverse regioni geografiche. Le analisi hanno riguardato l'evoluzione interannuale delle serie, del rapporto tra PAR e radiazione SW e l'effetto degli aerosol sulle serie di cielo sereno.

3.3.1. Evoluzione di lungo periodo di PAR globale e diffusa

Per determinare quantitativamente i principali parametri che descrivono l'evoluzione dell'irradianza PAR nel tempo, abbiamo utilizzato una funzione oscillatoria di fit:

$$f(t) = a + b \sin [\omega(t + \varphi)] \quad \text{Eq. 29}$$

dove il coefficiente a esprime il valore medio di lungo periodo, b corrisponde al valore della semi ampiezza annuale del moto armonico semplice, φ è il valore della fase iniziale, t è il tempo espresso in mesi ed ω è la frequenza angolare pari a $2\pi/12$. La funzione non contiene il termine che esprime la tendenza di lungo periodo, in quanto nel 2011 vi è stata una sostituzione dei radiometri MFRSR e le serie sono basate su coefficienti ottenuti utilizzando sensori PAR con calibrazioni indipendenti. Tenendo conto dell'incertezza strumentale fra il 3 e il 5%, non è

possibile escludere con sicurezza il fatto che un'eventuale salto sia attribuibile a questa incertezza piuttosto che ad una potenziale tendenza. I valori dei parametri della funzione 29 per le due serie PAR sono riportati nella Tabella 10.

	a (W m^{-2})	b (W m^{-2})	ϕ (mesi)	n	r^2
<i>PAR globale</i>	95.2	52.4	-3.3	161	0.976
<i>PAR diffusa</i>	34.7	12.5	-3.0	161	0.798

Tabella 10 – Coefficienti di fit, numero di dati e coefficiente di correlazione per le serie PAR mensili globale e diffusa.

Il rapporto b/a è maggiore per la componente globale rispetto alla diffusa (rispettivamente 0.55 e 0.36). Abbiamo osservato lo stesso risultato nel ciclo intra-annuale medio (Figura 21) comprendente le misure acquisite tra il 2002 e il 2016.

3.3.2. Evoluzione del rapporto tra PAR e radiazione solare.

Diversi lavori hanno mostrato come l'irradianza PAR potrebbe essere stimata come una frazione della radiazione solare. Numerosi studi hanno rilevato una certa variabilità in questo rapporto, arrivando ad oscillare tra il 44 e il 69% della radiazione solare (McCree, 1966). I valori più alti sembrerebbero associati alla presenza di una maggiore nuvolosità (McCree et al., 1966) mentre nelle stagioni con una minore durata delle ore di luce, la percentuale si riduce (Szeicz, 1974). Queste differenze sono dovute ai diversi intervalli di lunghezze d'onda considerati per le irradianze PAR e SW, nonché alle differenti condizioni atmosferiche e climatiche dell'area di studio. Meek et al., (1984) hanno stimato che l'irradianza PAR può essere considerata il 45% della radiazione solare in diversi siti degli Stati Uniti occidentali, con un'accuratezza del 10%. I parametri principali che influenzano questo rapporto sono la pressione atmosferica (quindi la quota a cui si trova l'area di studio), l'angolo di elevazione solare (associato alla latitudine e all'ora della giornata) e all'acqua precipitabile (Alados et al., 1996). Confrontando i risultati ottenuti da Alados et al. (1996) nel sito di Almeria tra il 1990 e il 1992, utilizzando la PAR espressa come $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$, otteniamo un andamento dei valori mediani, confrontabili con quanto ottenuto a Lampedusa con il presente studio (Figura 25). La maggiore variabilità, in entrambi i casi, si riscontra nel mese di novembre. I valori più bassi corrispondono ai mesi invernali, durante i quali ci si attende anche una maggiore nuvolosità.

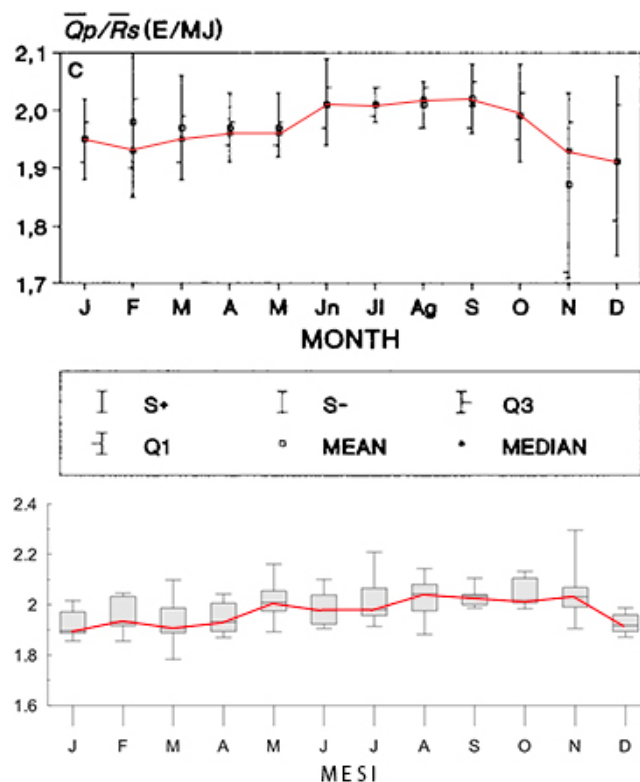


Figura 25- Andamento intra-annuale del rapporto mensile tra PAR (espressa in $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$) e radiazione solare: in alto, lavoro di Alados et al. (1996), in basso, risultati del presente lavoro per cui sono riportati i valori di massimo e minimo, del primo e terzo quartile e della mediana del rapporto tra PAR e radiazione solare. La linea spezzata rossa unisce i valori delle mediane.

Con questo lavoro, è stato possibile valutare anche l'andamento intra-annuale del rapporto tra PAR diffusa e la radiazione solare, con i risultati riassunti nella Figura 26. In questo caso l'irradianza PAR è stata espressa in termini di W m^{-2} , sia per la componente globale che per quella diffusa.

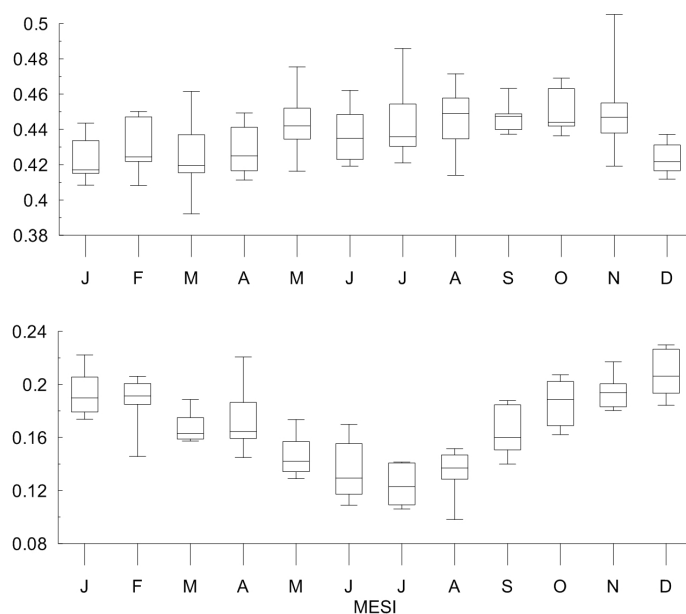


Figura 26 - In alto, andamento del rapporto PAR/SW; in basso andamento intra-annuale del rapporto tra PAR diffusa e SW. In entrambe le figure sono riportati: i valori di massimo e minimo, del primo e terzo quartile e della mediana.

Quando consideriamo la componente diffusa, i valori più bassi del rapporto con la componente solare, sono concentrati nei mesi estivi, corrispondenti a maggiori valori dell'elevazione solare, condizioni meteorologiche più stabili e minore presenza nuvolosa. Il valore mediano del rapporto della componente globale PAR varia da un minimo di 0.417 a un massimo di 0.449, mentre il valore mediano del rapporto della componente diffusa PAR varia da un minimo di 0.123 ad un massimo di 0.206.

Infine, osservando l'andamento interannuale dei rapporti PAR/SW (Figura 27), notiamo come si confermi la maggiore variabilità della componente diffusa e sia presente nella serie una certa stagionalità.

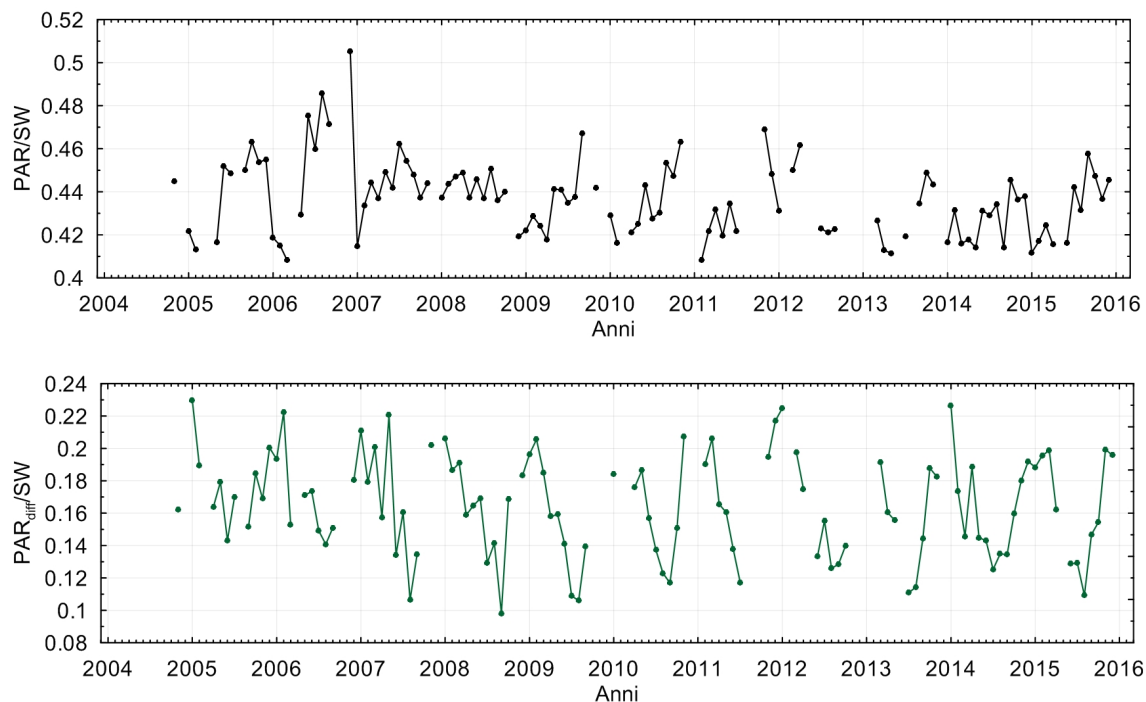


Figura 27 - Andamento interannuale del rapporto $PAR_{globale}/SW$ in alto e $PAR_{diffusa}/SW$ in basso.

Ci sono diversi studi sul rapporto PAR/SW, ma non sono confrontabili con i risultati del presente lavoro in quanto gli strumenti utilizzati per le misure SW utilizzano ampiezze di banda differenti. Per quanto riguarda invece il rapporto tra PAR diffusa e radiazione SW, non è stato individuato nessun altro studio analogo per poter effettuare confronti.

3.3.3. Evoluzione e variabilità interannuale dell'irradianza PAR di cielo sereno

Per quantificare il ruolo delle nubi nel modulare l'irradianza PAR è necessario determinare la stessa in condizioni di cielo sereno quale termine di confronto.

L'applicazione della metodologia descritta nel paragrafo 4.2 ha condotto allo sviluppo di serie di lungo periodo di PAR globale e diffusa in condizioni di cielo sereno. Anche in questo caso sono state calcolate medie giornaliere e mensili (Figura 28). Sono stati utilizzati i mesi con almeno 11 giorni di medie giornaliere. Durante il periodo invernale, in alcuni casi sono state accettate medie mensili di irradianza diffusa PAR con almeno 5 valori, a causa del numero minore di giorni di cielo sereno disponibili. Le due nuove serie così determinate sono rappresentate in Figura 28.

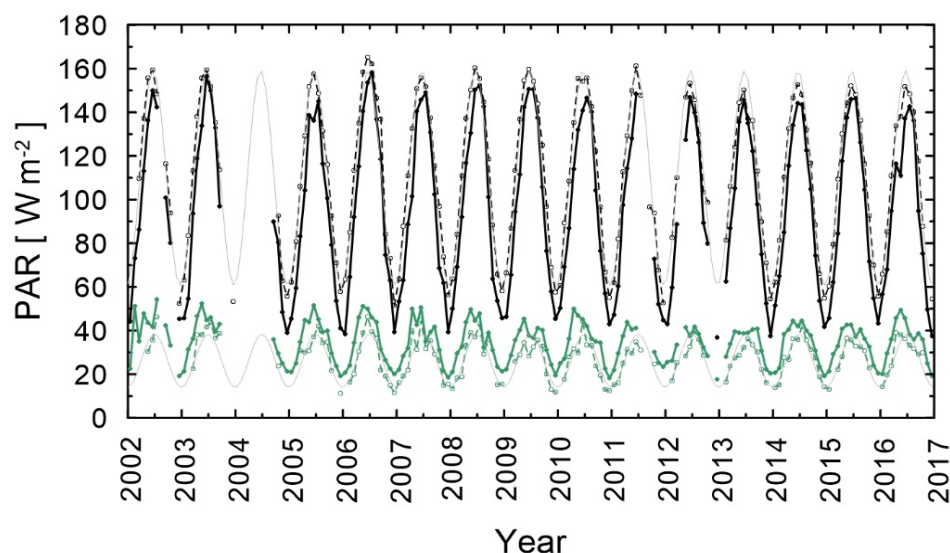


Figura 28– Serie di irradianza PAR globale e diffusa in condizioni di cielo sereno (linee tratteggiate) e in tutte le condizioni atmosferiche (linee continue). La funzione di fit (29) è rappresentata con una linea sottile sulle serie di cielo sereno.

Dal confronto con le serie discusse nel paragrafo precedente, risulta evidente come, senza l'attenuazione da parte delle nubi, l'irradianza PAR globale sia maggiore rispetto a quella in tutte le condizioni atmosferiche. Viceversa, la componente diffusa in assenza di nubi è molto minore. Il rapporto tra irradianza PAR diffusa e globale è pari a 0.24 ± 0.04 con una variazione stagionale trascurabile. I principali parametri descrittivi dell'evoluzione dell'irradianza PAR in condizioni di cielo sereno nel tempo, derivati dalla funzione 29, sono riassunti nella Tabella 11.

	$a \text{ (W m}^{-2}\text{)}$	$b \text{ (W m}^{-2}\text{)}$	$\phi \text{ (mesi)}$	n	r^2
PAR globale	109.9	-49.2	-3.1	158	0.975
PAR diffusa	26.2	12.2	-3.4	131	0.816

Tabella 11 - Coefficienti di fit, numero di dati e coefficiente di correlazione per le serie PAR mensili globale e diffusa in condizioni di cielo sereno.

I valori di semi ampiezza sia della componente globale che della componente diffusa PAR sono simili a quelli trovati per tutte le condizioni atmosferiche. Il valore medio di lungo termine (parametro a) è invece più grande per la componente globale e più piccolo per la diffusa rispetto ai valori trovati precedentemente. Il rapporto b/a è pari a circa 0.45 per entrambe le componenti.

L'evoluzione intra-annuale della PAR globale e diffusa di cielo sereno è rappresentata in Figura 29.

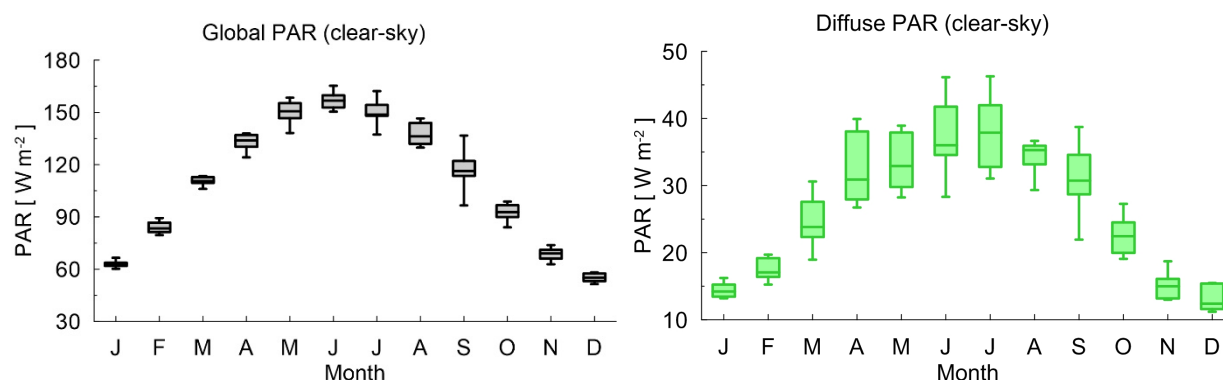


Figura 29- Evoluzione intra-annuale della mediana, del primo e terzo quartile e del valore massimo e minimo delle medie mensili PAR globale (a sinistra) e diffusa (a destra) in condizioni di cielo sereno.

Escludendo l'effetto delle nubi, la variabilità che si osserva nelle misure di PAR globale e soprattutto diffusa, dipendono essenzialmente dagli aerosol. Il ciclo intra-annuale degli aerosol a Lampedusa è noto (di Sarra et al., 2015; Di Iorio et al., 2009) ed è modulato soprattutto dall'apporto desertico dal Sahara, con eventi che si concentrano soprattutto in primavera ed in estate (Meloni et al., 2007). In Figura 30 è riportato il ciclo annuale dello spessore ottico di Lampedusa alla lunghezza d'onda di 500 nm dal 2002 al 2014 (medie mensili).

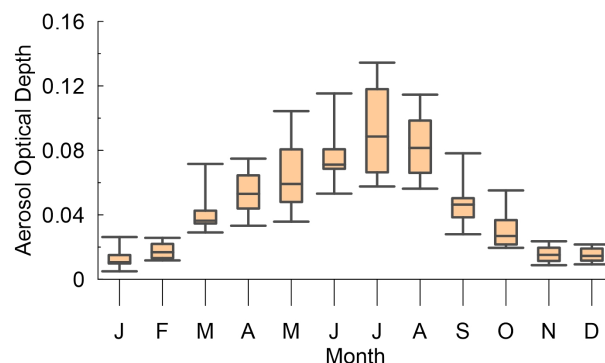


Figura 30 - Evoluzione intra-annuale della mediana, del primo e terzo quartile e del valore massimo e minimo dello spessore ottico degli aerosol a 500 nm a Lampedusa dal 2002 al 2014.

La maggiore variabilità tra marzo-aprile e settembre si riscontra anche nell'andamento della PAR, soprattutto quella diffusa. Studi precedenti avevano riscontrato l'influenza degli aerosol sulla variabilità della radiazione ultravioletta (di Sarra et al., 2002; Meloni et al., 2005; Casasanta et al., 2011), della radiazione solare (di Sarra et al., 2008; Di Biagio et al., 2010) e, in presenza di particelle desertiche, della radiazione infrarossa (di Sarra et al., 2011; Meloni et al., 2015).

La differenza tra le medie mensili in tutte le condizioni atmosferiche e quelle in condizioni di cielo sereno, ci forniscono un'indicazione dell'effetto che hanno le nubi (Figura 31).

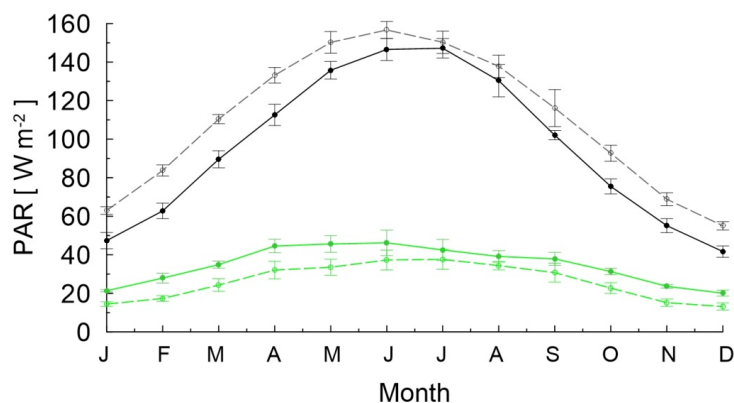


Figura 31– Medie mensili della PAR globale (linee nere) e diffusa (linee verdi) in tutte le condizioni atmosferiche (linee continue) e in condizioni di cielo sereno (linee tratteggiate).

Possiamo definire questa differenza come l'effetto radiativo delle nubi (CRE, Cloud Radiative Effect). Una analisi quantitativa e qualitativa più approfondita è descritta nel paragrafo 5.3.1.

4. RUOLO DI NUBI ED AEROSOL NELLA MODULAZIONE PAR

4.1. DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ OTTICHE DEGLI AEROSOL

4.1.1. Determinazione dei valori di albedo di singolo scattering

Il parametro ω è stato derivato in maniera indiretta seguendo la metodologia proposta da Meloni et al. (2006). L'albedo di singolo scattering è stato derivato utilizzando le misure dei canali MFRSR centrati intorno a 415 nm e 868 nm in condizioni di cielo sereno. Il valore del rapporto tra la componente diffusa e quella diretta (DDR, Diffuse to Direct Ratio) è stato utilizzato nella simulazione con un modello di trasferimento radiativo. Dal momento che il DDR dipende dall'angolo zenitale solare, e tenendo conto che, alla latitudine di Lampedusa il valore minimo che può raggiungere il sole varia tra 12° in estate e 59° circa in inverno, sono state selezionate le misure acquisite ad un angolo zenitale di 60° per coprire tutto l'anno.

Le altre informazioni immesse nel modello riguardano la tipologia di aerosol (aerosol urbano/industriale o derivante dalla combustione di biomassa, BU, o aerosol desertico, DD, oppure di origine marina o misto, MP) determinata in funzione dei valori di spessore ottico e esponente di Ångström (Pace et al. 2006). Nella Tabella 12 sono riportati i valori utilizzati per discriminare le diverse tipologie.

Tipo di aerosol	τ	α
BU	≥ 0.1	≥ 1.5
DD	≥ 0.15	≤ 0.5
MP	-	$0.5 < \alpha < 1.5$

Tabella 12 – Parametri utilizzati per selezionare le differenti tipologie di aerosol (Meloni et al., 2006)

Sulla base della teoria di Mie e della bibliografia scientifica, per questa classificazione, sono stati individuati dei valori del fattore di asimmetria (g), da inserire nel modello per caratterizzare le proprietà degli aerosol.

Con questi dati il modello di trasferimento radiativo ha restituito dei valori tabellati per le due tipologie di aerosol (BU e DD) esprimendo il DDR come una superficie polinomiale funzione dello spessore ottico τ e di ω , secondo la seguente equazione:

$$DDR(\tau, \omega) = \sum_{l=0}^3 \sum_{j=0}^3 a_{lj} \tau^l \omega^j \quad \text{Eq. 30}$$

I coefficienti sono ricavati con il metodo dei minimi quadrati. A questo punto, dal momento che il valore di τ è noto, l'equazione si riduce ad una polinomiale di quarto ordine, dalla quale è possibile determinare ω nelle due lunghezze d'onda. In questo lavoro la metodologia è stata implementata apportando una correzione al valore DDR che tenesse conto dello scattering in avanti avente luogo in presenza di particelle di grandi dimensioni. La metodologia per la correzione di questo parametro è descritta nel successivo paragrafo 4.1.2..

4.1.2. Correzione del rapporto diffusa-diretta per l'effetto dello scattering in avanti

Il valore del rapporto tra irradianza diffusa e irradianza diretta (DDR, Diffuse to Direct Ratio) è influenzato dallo scattering in avanti e, in questo lavoro, è stata introdotta una correzione sui dati che tenesse conto di questo effetto, in presenza di particelle grandi, sostanzialmente di origine desertica. Selezionando i valori di DDR aventi un esponente di Ångström inferiore a 0.5, è stata applicata la correzione, partendo dalle relazioni che legano le diverse componenti dell'irradianza:

$$I_G = I_{Df} + I_{Di} \quad \text{Eq. 31}$$

dove I_{Df} è la componente diffusa dell'irradianza, I_G è la componente globale e I_{Di} quella diretta.

$$I'_{Df} = I_G - I'_{Di} = I_{Di} + I_{Df} - I'_{Di} \quad \text{Eq. 32}$$

L'apice nell'equazione 32 e nelle successive rappresenta le componenti dell'irradianza corrette per lo scattering in avanti. Dalla Legge di Bouguer-Lambert-Beer abbiamo che

$$I_{Di} = L \cos \theta e^{-\tau m} \quad \text{Eq. 33}$$

$$I'_{Di} = L \cos \theta e^{-\tau' m} \quad \text{Eq. 34}$$

da cui

$$\frac{I'_{Di}}{I_{Di}} = e^{-m(\tau' - \tau)} \quad \text{Eq. 35}$$

$$I'_{Di} = I_{Di} e^{-m(\tau' - \tau)} \quad \text{Eq. 36}$$

Da queste relazioni, con una serie di sostituzioni, siamo in grado di derivare il rapporto tra componente diffusa e quella diretta corretto per lo scattering in avanti:

$$DDR' = \frac{I'_{Df}}{I'_{Di}} = \dots = \frac{I_{Df}/I_{Di} + 1 - e^{-m(\tau' - \tau)}}{e^{-m(\tau' - \tau)}} \quad \text{Eq. 37}$$

L'equazione finale che con cui applicare la correzione è la seguente:

$$DDR' = \frac{DDR + 1 - e^{-m(\tau' - \tau)}}{e^{-m(\tau' - \tau)}} \quad \text{Eq. 38}$$

dove DDR' è il rapporto diffusa-diretta corretto per lo scattering in avanti, DDR è il rapporto diffusa-diretta così come ricavato dal MFRSR, m è la massa d'aria, τ e τ' sono rispettivamente gli spessori ottici senza e con la correzione per lo scattering in avanti, secondo la metodologia proposta da di Sarra et al. (2015). L'algoritmo per il calcolo dell'albedo di scattering singolo è stato sviluppato, come detto, in precedenza ed è descritto da Meloni et al. (2006). Nell'ambito della tesi è stato implementato il metodo per la correzione degli effetti dello scattering in avanti

alle misure effettuate con radiometro MFRSR, e tutti i valori di albedo di scattering singolo sono stati rideterminati con questa correzione.

4.2. DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ DELLE NUBI

Con lo scopo di identificare gli effetti prodotti dalle nubi e dalla loro variabilità sulla radiazione PAR è necessario utilizzare alcune proprietà ottiche o morfologiche delle nubi. Nell'analisi sviluppata sono state utilizzate proprietà ricavate da osservazioni dallo spazio effettuate con il sensore MODIS.

4.2.1. Sensore MODIS

Lo spettroradiometro MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) è uno strumento a bordo dei satelliti Terra (EOS AM-1) e Aqua (EOS PM-1) lanciati rispettivamente nel 1999 e nel 2002, con un'orbita semipolare, circolare ed eliosincrona. Terra orbita intorno al nostro pianeta da Nord verso Sud attraversando l'equatore di mattina (nodo discendente alle 10:30 a.m. L.T.), mentre Aqua da Sud verso Nord sopra l'equatore nel pomeriggio (nodo ascendente alle 1:30 p.m. L.T.). Le osservazioni in ogni punto del pianeta sono effettuate sempre alla stessa ora locale e l'intera superficie terrestre viene osservata ogni 1 o 2 giorni. La dimensione dell'area sulla superficie terrestre acquisita come immagine è di 2330 km x 10 km. Lo spettroradiometro MODIS (Figura 32) è uno strumento avente 36 bande spettrali comprese tra 0.4 e 14.4 μm , due delle quali hanno una risoluzione nominale di 250 m al nadir, cinque bande hanno una risoluzione di 500 m e le 29 bande rimanenti di 1 km.

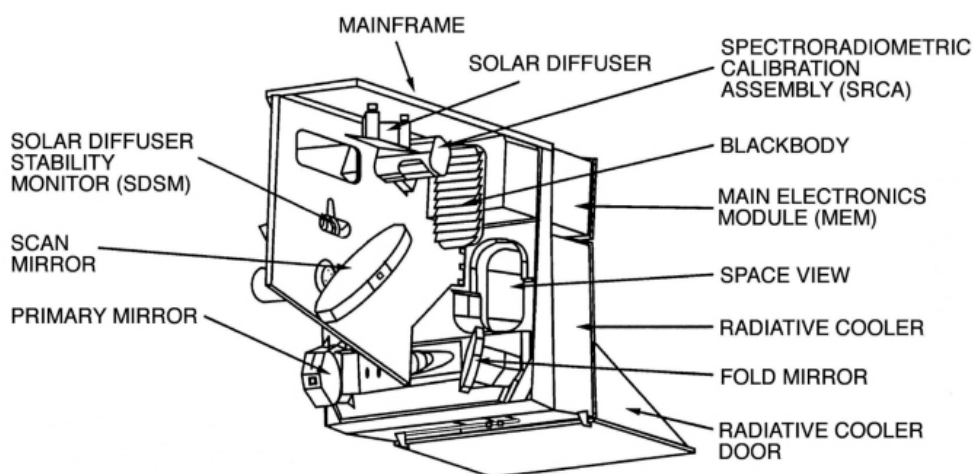


Figura 32- Componenti dello spettroradiometro MODIS (fonte modis.gsfc.nasa.gov)

Il sistema ottico è costituito da un telescopio afocale fuori asse e quattro piani focali, uno per ciascuna delle regioni spettrali coperte (visibile, VIS, vicino infrarosso, NIR; infrarosso a onde corta e media, SWIR/MWIR; infrarosso a onda lunga, LWIR; Figura 33). Il telescopio ha un diametro di 17.78 cm e lo strumento ha le dimensioni di 1.0 x 1.6 x 1.0 m per 228.7 kg.

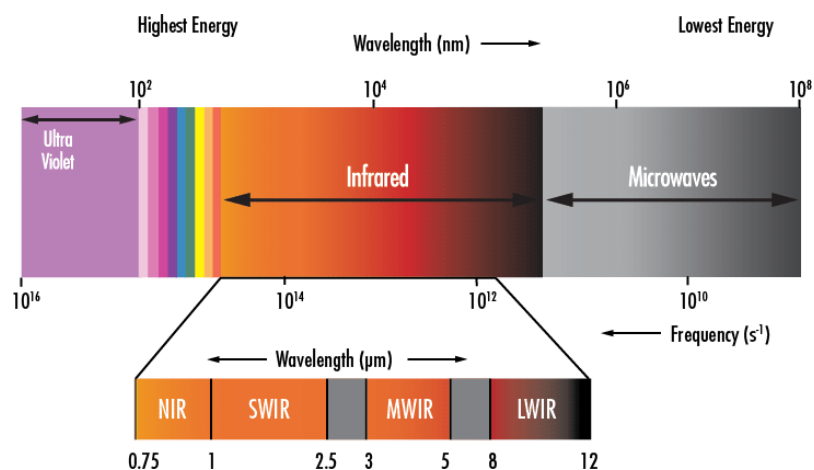


Figura 33- Spettro elettromagnetico dall'ultravioletto alle microonde.

A bordo delle piattaforme satellitari sono presenti anche quattro sistemi di calibrazione che includono: un diffusore solare (SD, Solar Diffuser) per le bande con lunghezza d'onda comprese tra 0.45 e 2.1 μm , un dispositivo che funzioni da corpo nero (BB, Blackbody) per le bande spettrali termiche, un gruppo di calibrazione spettroradiometrico (SRCA, Spectroradiometric calibration assembly) ed un monitor utilizzato per verificare la stabilità del diffusore solare (SDSM, Solar Diffuser Stability Monitor).

Queste piattaforme consentono di ottenere immagini dell'atmosfera, dell'oceano e della terra con un solo strumento. Nella Tabella 13 sono riportati i canali disponibili su MODIS con le relative lunghezze d'onda e l'utilizzo a cui sono destinate.

Utilizzo principale	Canale	Larghezza di banda	SNR richiesto
Confini della terraferma, delle nubi e degli aerosol	1	620 - 670	128
	2	841 - 876	201
	3	459 - 479	243
Proprietà della terraferma, delle nubi e degli aerosol	4	545 - 565	228
	5	1230 - 1250	74
	6	1628 - 1652	275
	7	2105 - 2155	110
Colore degli oceani/ fitoplancton/ biogeochimica	8	405 - 420	880
	9	438 - 448	838
	10	483 - 493	802
	11	526 - 536	754
	12	546 - 556	750
	13	662 - 672	910
	14	673 - 683	1087
	15	743 - 753	586
	16	862 - 877	516
Vapore acqueo atmosferico	17	890 - 920	167
	18	931 - 941	57
	19	915 - 965	250
Utilizzo principale	Canale	Larghezza di banda	NE(Δ) richiesto
Temperatura della superficie e delle nubi	20	3.660 - 3.840	0.05
	21	3.929 - 3.989	2.00
	22	3.929 - 3.989	0.07
	23	4.020 - 4.080	0.07
Temperatura dell'atmosfera	24	4.433 - 4.498	0.25

	25	4.482 - 4.549	0.25
	26	1.360 - 1.390	150(SNR)
Vapore acqueo nei cirri	27	6.535 - 6.895	0.25
	28	7.175 - 7.475	0.25
Proprietà delle nubi	29	8.400 - 8.700	0.05
Ozono	30	9.580 - 9.880	0.25
Temperatura della superficie e delle nubi	31	10.780 - 11.280	0.05
	32	11.770 - 12.270	0.05
	33	13.185 - 13.485	0.25
Altezza della sommità delle nubi	34	13.485 - 13.785	0.25
	35	13.785 - 14.085	0.25
	36	14.085 - 14.385	0.35

Tabella 13 - Elenco dei canali disponibili su MODIS; delle relative larghezze di banda espresse in [nm], i canali da 1 a 19, e in [μm], i canali da 20 a 36; del rapporto segnale/rumore (SNR, Signal to Noise Ratio).

4.2.2. Proprietà delle nubi utilizzate

I parametri forniti da MODIS utilizzati nel presente lavoro, sono lo spessore ottico delle nubi (COT, Cloud Optical Thickness), la frazione nuvolosa (CF, Cloud Fraction) e la pressione alla sommità delle nubi (CTP, Cloud Top Pressure). Selezionando un'area di 2°x2° sopra Lampedusa abbiamo ottenuto, dal sito dedicato, le medie mensili dal 01/01/2002 al 31/12/2016 fornite dallo spettroradiometro MODIS a bordo del satellite Aqua.

Lo spessore ottico delle nubi (COT) è derivato da misure di riflettanza multispettrale comparate con parametrizzazioni ottenute con un modello teorico comprendenti la variazione della riflettanza in funzione di tre differenti angoli geometrici (θ_0 è l'angolo zenitale solare; θ è l'angolo zenitale misurato rispetto alla direzione positiva dello spessore ottico τ ; Φ è l'angolo azimutale relativo tra la direzione di propagazione della radiazione emergente e la direzione della radiazione solare incedente), in funzione dello spessore ottico delle nubi, dei raggi efficaci delle particelle e dell'albedo superficiale (King et al., 1997).

I prodotti di MODIS sono generati sulla base di un'aggregazione di dati di 5 minuti in unità di 10 pixel di tracciamento (di solito 2030, occasionalmente 2040; Menzel et al., 2008), con una risoluzione di 5 km. Questi prodotti derivano da una media delle radianze dei pixel nuvolosi all'interno di un'area di 5 km, utilizzando una "cloud mask" per identificare i pixel nuvolosi.

La pressione alla sommità delle nubi è determinata usando le radianze spettrali misurate nella regione di assorbimento della CO₂ (intorno a 15 μm). La tecnica di partizionare la CO₂ è basata sul fatto che l'atmosfera diventa più opaca a causa dell'assorbimento della radiazione all'aumentare della lunghezza d'onda, da 13.3 a 15 μm, ottenendo in questo modo differenti strati dell'atmosfera con una diversa sensibilità alle diverse bande spettrali. I valori di CTP sono ottenuti da porzioni nuvolose di 5 x 5 pixel in cui le radianze per i pixel nuvolosi sono mediate per ridurre il rumore. I valori di CTP possono essere convertiti in quote e temperatura delle nubi attraverso i profili di temperatura forniti da NCEP (National Centers for Environmental Prediction).

La frazione nuvolosa (CF, Cloud Fraction) è definita come la porzione di cielo che è coperta dalle nubi e di conseguenza, nelle immagini MODIS, corrisponde al numero di pixel contenenti nubi diviso il numero totale di pixel dell'immagine. I valori della frazione nuvolosa sono un prodotto di terzo livello derivato dal prodotto di secondo livello denominato Cloud Mask, il cui algoritmo utilizza una serie di soglie nel visibile e nell'infrarosso e un test di coerenza per determinare il grado di confidenza nell'osservazione libera della superficie terrestre. Le Cloud Mask con risoluzione di 250 m, si basano solo sui dati provenienti dai canali nel visibile. Sono necessarie

misure di radianza radiometricamente accurate in modo tale che i buchi nella Cloud Mask siano visibili ovunque i valori di radianza siano incompleti o di scarsa qualità.

4.3. RISULTATI, ANALISI E DISCUSSIONE

Nei paragrafi che seguono, saranno analizzati con maggior dettaglio gli effetti che nubi ed aerosol producono sull'irradianza PAR che raggiunge la superficie terrestre ed è disponibile per i processi fotosintetici. Analisi di questo tipo sull'irradianza PAR, nel bacino del Mediterraneo e in ambiente marino sono pressoché scarse e in alcuni casi assenti.

4.3.1. Effetto radiativo delle nubi (CRE, NCRE) sull'irradianza PAR

Le differenze al suolo tra le irradianze PAR (globale e diffusa) in tutte le condizioni atmosferiche e quelle in condizioni di cielo sereno, ci danno un'idea dell'effetto radiativo delle nubi sulle due componenti.

Analizzando l'andamento interannuale, osserviamo che per la componente globale abbiamo valori di CRE negativi (riduzione della PAR), mentre per la componente diffusa sono positivi (Figura 34)

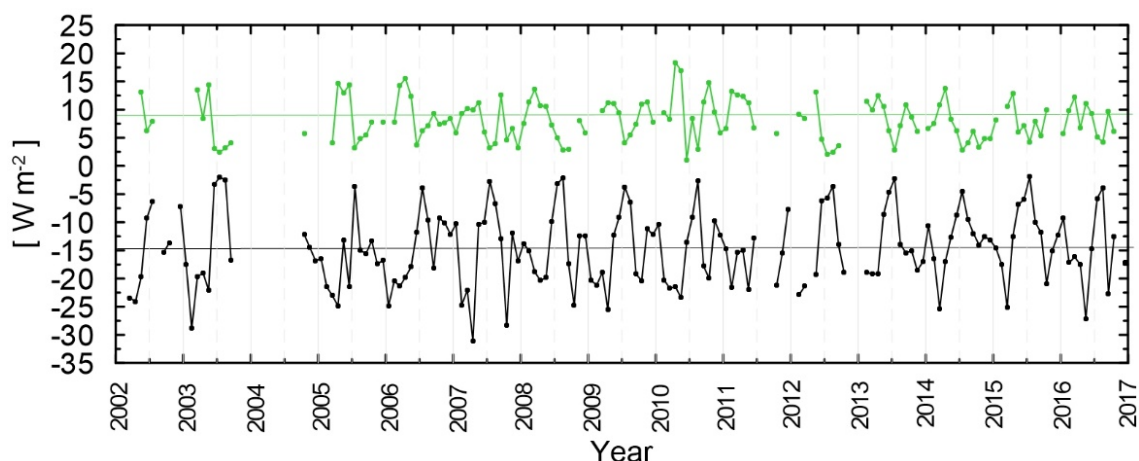


Figura 34– Serie temporale delle medie mensili dell'effetto radiativo delle nubi (CRE) sull'irradianza PAR globale (linea nera) e diffusa (verde). Le linee orizzontali rappresentano il valore medio delle due serie.

Il CRE medio è di -14.7 W m^{-2} per la componente globale e $+8.1 \text{ W m}^{-2}$ per la componente diffusa. Come ci si attendeva, la variabilità interannuale è significativa, soprattutto per la componente globale. Tranne poche eccezioni, nel periodo estivo si registrano valori di CRE inferiori a -7 W m^{-2} per la componente globale. Alcuni di questi picchi corrispondono a valori elevati di temperatura registrati a Lampedusa proprio nel periodo estivo (2003, 2009, 2012, 2015; Ciardini et al., 2016). I picchi negativi invernali invece sembrano corrispondere ad inverni particolarmente freddi a Lampedusa (2003, 2005, 2006, 2009, 2012, 2013, 2015; Figura 35; Ciardini et al., 2016).

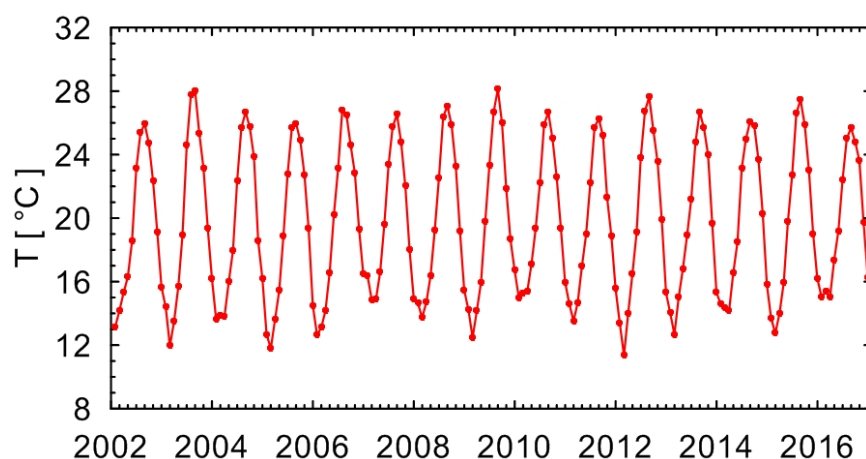


Figura 35- Temperature medie mensili a Lampedusa dal 2002 al 2016

Se osserviamo invece la variabilità intra-annuale del CRE per le componenti PAR globale e diffusa (Figura 36), possiamo notare come gli andamenti sembrano coerenti ma di segno opposto. Per la componente globale i valori di CRE più piccoli li troviamo nei mesi caratterizzati da condizioni di cielo sereno persistenti (luglio e agosto), mentre abbiamo un massimo tra marzo e aprile e a volte un massimo secondario in ottobre. Per la componente diffusa il maggiore valore mediano di CRE è in aprile, mentre la massima variabilità si registra in settembre.

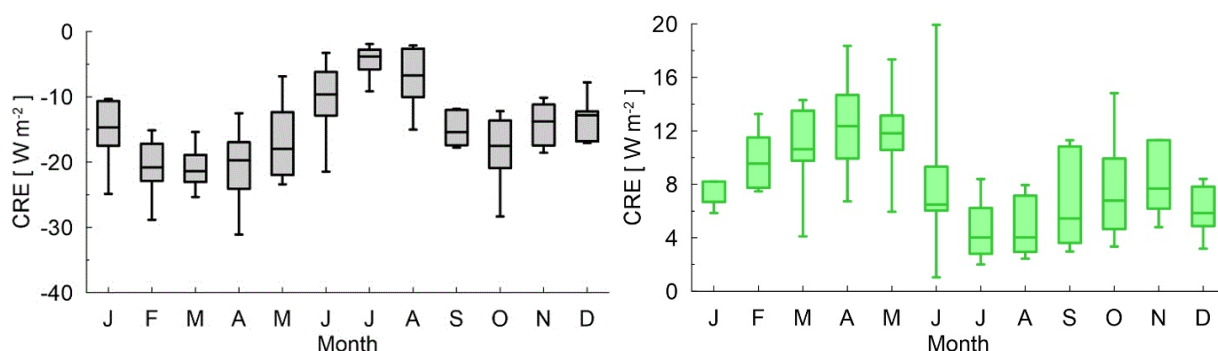


Figura 36– Evoluzione intra-annuale dell'effetto radiativo delle nubi sulla componente globale della PAR (a sinistra) e sulla componente diffusa (a destra). Sono riportati i valori massimi e minimi, il primo e terzo quartile e il valore mediano delle medie mensili.

A nostra conoscenza, non ci sono studi sull'effetto radiativo delle nubi sulle componenti globali e diffusa PAR. In un lavoro di Pyrina et al. (2015) l'effetto radiativo delle nubi è stato studiato sulla radiazione solare (SW, shortwave) nel bacino del Mediterraneo. Lo studio è basato su osservazioni satellitari e calcoli con il modello di trasferimento radiativo utilizzando dati tra il 1984 e il 2007. Il comportamento stagionale dell'effetto radiativo delle nubi sulla radiazione SW (CRE_{SW}) illustrato in questo lavoro è simile a quello riscontrato per la componente globale del PAR, con un picco in aprile-maggio e un massimo secondario in ottobre. Quest'ultimo però risulta meno pronunciato rispetto a quanto evidenziato a Lampedusa. Nel lavoro di Pyrina si evince una significativa variabilità all'interno del bacino del Mediterraneo, in particolare nella direzione Nord-Sud, ad eccezione del mese di Ottobre, ed una dipendenza del CRE_{SW} dal tipo di nubi.

Utilizzando le medie mensili fornite dallo spettroradiometro MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) a bordo del satellite Aqua su un'area di $2^\circ \times 2^\circ$ sopra Lampedusa, abbiamo analizzato questo effetto anche per l'irradianza PAR. I parametri utilizzati sono stati lo spessore ottico delle nubi (COT, Cloud Optical Thickness), la frazione nuvolosa (CF, Cloud Fraction) e pressione al top delle nubi (CTP, Cloud Top Pressure). In

Figura 37 è mostrata l'evoluzione intra-annuale dei tre parametri appena descritti, utilizzando i dati satellitari tra luglio 2002 e dicembre 2016.

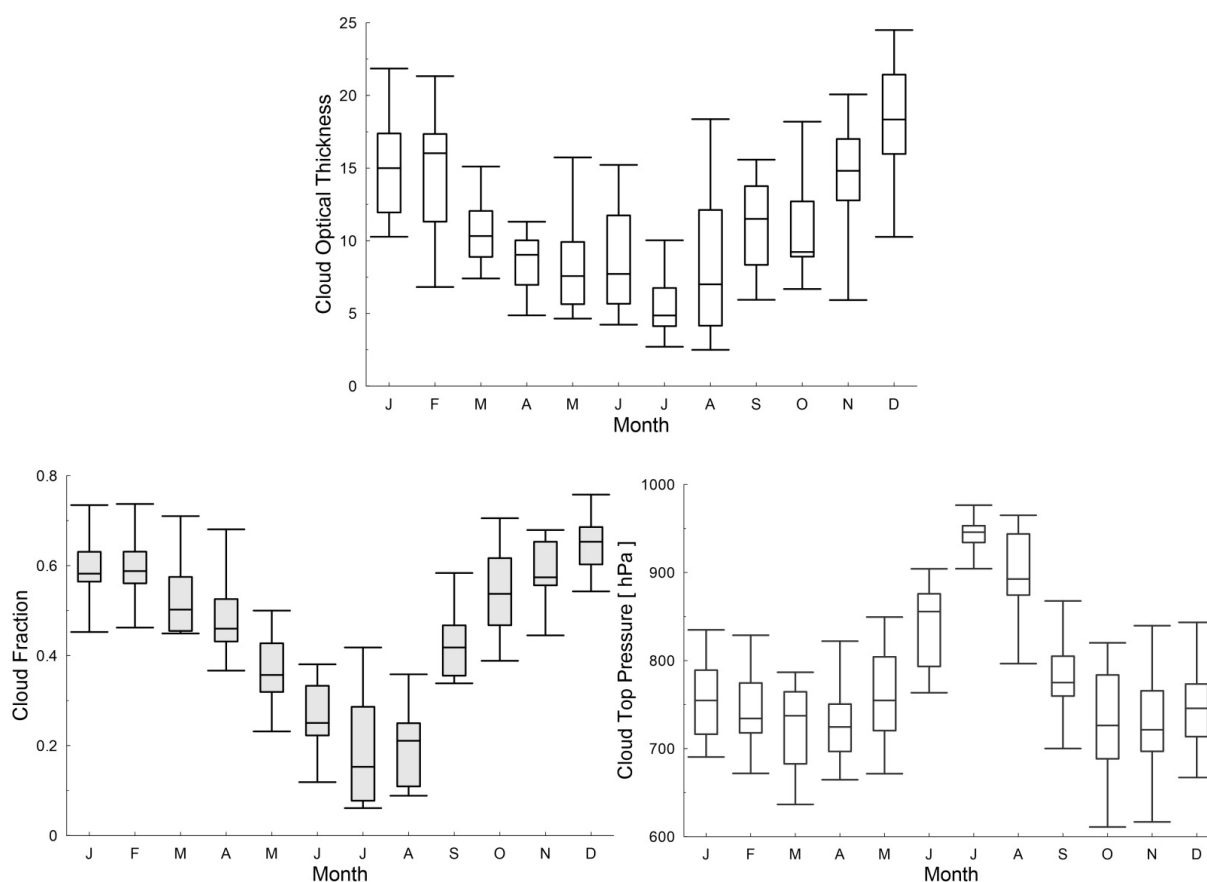


Figura 37– Evoluzione intra-annuale delle medie mensili di spessore ottico delle nubi (in alto), della frazione nuvolosa (a sinistra) e della pressione al top della nube (a destra). Sono riportati i valori massimi e minimi, il primo e terzo quartile e il valore mediano delle medie mensili.

I valori di CF e di CTP sembrano mostrare una covarianza in particolare nel mese di luglio in corrispondenza di una scarsa copertura nuvolosa e la presenza di nubi basse e sottili (bassi valori di spessore ottico). Questo tipo di condizioni sono legate all'evoluzione stagionale dello strato limite planetario, tecnicamente noto con l'acronimo PBL (Planetary Boundary Layer) che rappresenta lo strato mescolato dell'atmosfera a contatto con la superficie terrestre. A Lampedusa l'estensione verticale del PBL è regolata dalle differenze termiche tra la superficie del mare e l'atmosfera, con l'effetto maggiore in estate quando ha luogo una forte inversione termica (Pace et al., 2012) che porta alla possibile formazione di nubi basse e sottili in corrispondenza del punto di inversione (solitamente a circa 200 m s.l.m.). L'alta elevazione solare e le caratteristiche delle nubi favoriscono in estate livelli elevati di radiazione PAR, così come avviene nell'ultravioletto (Meloni et al., 2005). L'effetto a livello biologico è rappresentato da un tasso di produzione specifica normalizzata per la biomassa (P^B) più alto, come evidenziato nello studio di Becagli et al. (2013) e da un maggiore livello di stress per le cellule fitoplanctoniche, con conseguente emissione di dimetil solfuro (DMS) all'interfaccia aria-mare.

Gli effetti radiativi maggiori si hanno nelle stagioni intermedie caratterizzate da nubi alte e valori di spessore ottico intermedi.

Per eliminare dal CRE la variabilità stagionale del PAR, è stato definito un effetto radiativo delle nubi normalizzato (NCRE, Normalized Cloud Radiative Effect). NCRE corrisponde al rapporto tra CRE e l'irradianza PAR in condizioni di cielo sereno per ogni mese considerato, secondo la relazione:

$$NCRE = \frac{PAR_{all_i} - PAR_{clear-sky_i}}{PAR_{clear-sky_i}} \quad Eq. 39$$

dove PAR_{all} è la media mensile i -esima dell'irradianza PAR in tutte le condizioni atmosferiche e $PAR_{clear-sky}$ è la media mensile i -esima dell'irradianza PAR in condizioni di cielo sereno.

I suoi valori variano tra -0.5 e 0 per la componente PAR globale e tra 0 e +0.8 per la componente PAR diffusa. Il confronto tra i valori di NCRE e le proprietà delle nubi derivate da MODIS sono mostrate in Figura 38.

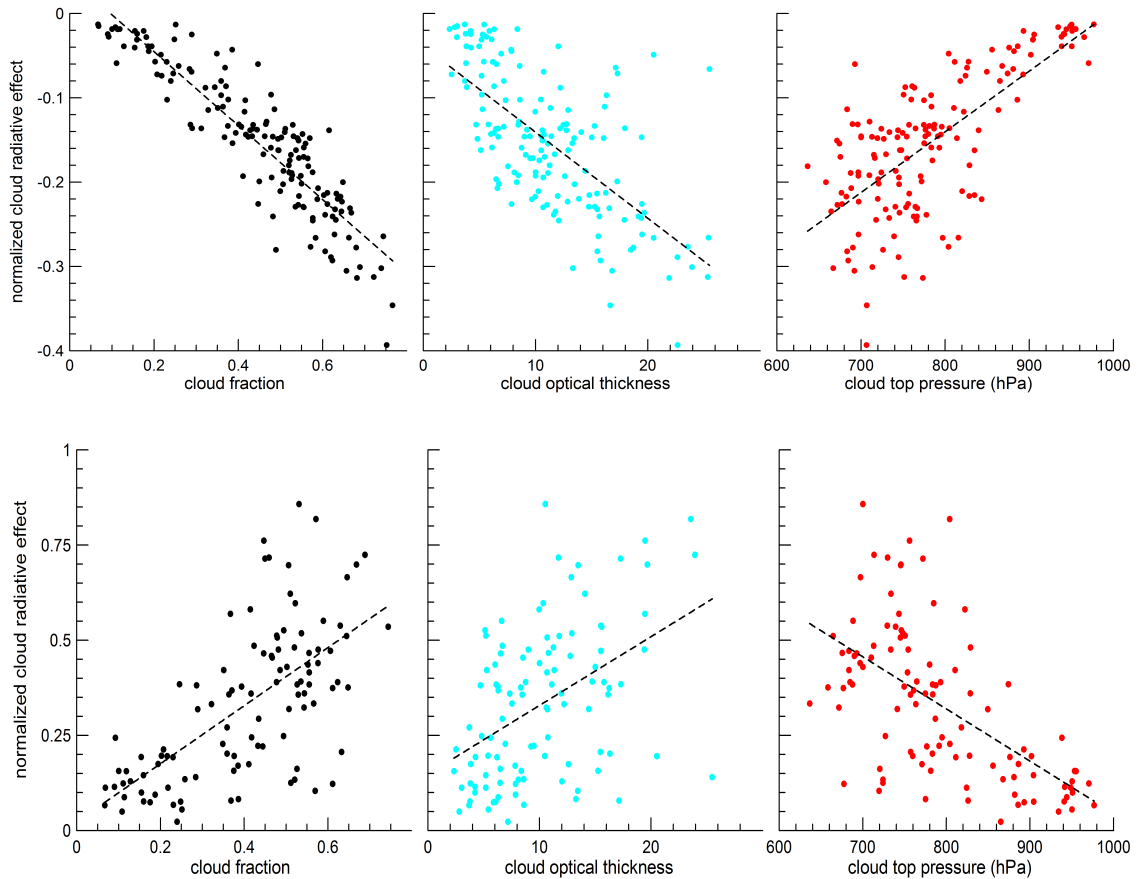


Figura 38– Diagrammi a dispersione dell'effetto radiativo delle nubi normalizzato (NCRE) e le proprietà delle nubi. In alto per l'irradianza PAR globale, in basso per la componente diffusa; le linee tratteggiate rappresentano la migliore linea di tendenza.

La correlazione statisticamente più significativa è stata trovata tra NCRE e PAR globale e le proprietà delle nubi considerate, in particolare rispetto alla copertura nuvolosa (Tabella 11). NCRE per la PAR diffusa invece mostra una più elevata correlazione negativa con l'altezza delle nubi (CTP) ed una positiva con la copertura nuvolosa (CF). I valori non elevati di NCRE per la PAR diffusa con nuvole basse conferma il ruolo giocato dalle nubi estive sottili (basso spessore ottico). Per valori di spessore ottico delle nubi superiori a 15, sembra esserci un minore effetto radiativo (NCRE PAR diffusa).

	COT	CF	CTP
NCRE, PAR globale	-0.668	-0.903	0.709
NCRE, PAR diffusa	0.461	0.647	-0.592

Tabella 10 – coefficienti di correlazione tra le proprietà ottiche delle nubi e il NCRE per l'irradianza PAR globale e diffusa. In grassetto sono evidenziati i valori con un livello di significatività statistica del 95%.

Questi risultati ci confermano il ruolo delle nubi nella variabilità dell'irradianza PAR globale. A partire dalle informazioni relative alle proprietà delle nubi si potrebbe giungere ad una stima dell'irradianza PAR globale. Lo stesso non si può dire per la componente diffusa, che mostra invece una maggiore complessità ed una maggiore difficoltà ad estrapolare informazioni dalle proprietà delle nubi. Come già premesso, le misure dirette di PAR diffusa sono cruciali per comprendere gli effetti sul comparto biotico e la fotosintesi, oltre a quelli legati al clima. Per rimuovere la stagionalità dalle serie di medie mensili PAR, è stata calcolata la variazione delle medie mensili delle irradianze PAR rispetto alla media di tutti i valori per ogni mese:

$$P_{\square j} = \frac{PAR_{ij} - \overline{PAR_i}}{\overline{PAR_i}} \quad \text{Eq. 40}$$

dove $\overline{PAR_i}$ è la media mensile di lungo termine del mese i ($i=1, \dots, 12$), PAR_{ij} è il valore della media mensile del mese i e dell'anno j e P_{ij} è la PAR destagionalizzata. Il valore N_{ij} del NCRE destagionalizzato è stato calcolato nello stesso modo. Dai grafici a dispersione in Figura 39 possiamo osservare che la variazione di P_{ij} è entro il $\pm 20\%$, mentre N_{ij} ha un intervallo di variabilità maggiore ($\pm 80\%$). Il coefficiente di correlazione non è molto alto (0.39), ma se dividiamo i dati in base alle stagioni, selezionando un intervallo temporale che include i mesi invernali, caratterizzati da valori di NCRE maggiori (tra Novembre e Marzo), osserviamo che le nubi spiegano circa il 77% della variabilità interannuale dell'irradianza PAR globale. Le variazioni invernali di P_{ij} oscillano tra ± 0.2 , mentre quelle estive (da maggio a settembre) tra ± 0.1 . La pendenza della linea di tendenza nei mesi invernali è circa 4 volte più grande di quella ottenuta per i mesi estivi.

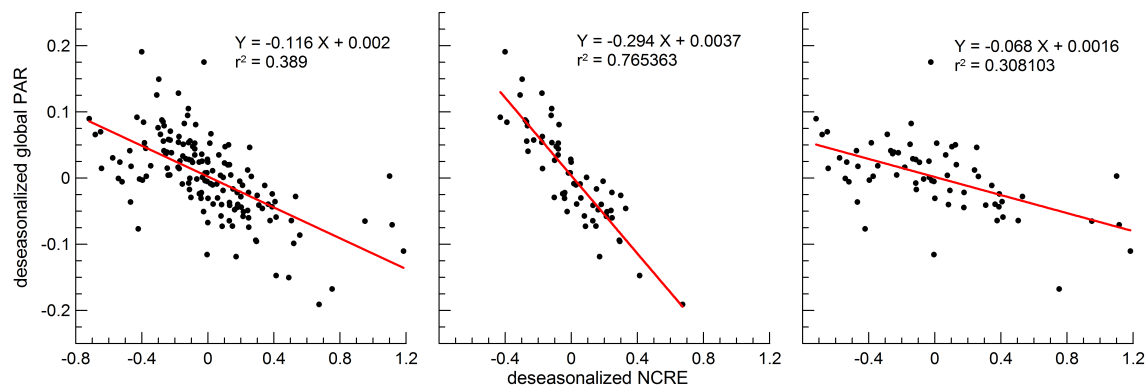


Figura 39– Grafici a dispersione tra l'irradianza PAR globale destagionalizzata e i valori di NCRE destagionalizzati: per tutti i dati (a sinistra), per i mesi da Novembre a Marzo (al centro) e per i mesi da maggio a settembre (a destra). La linea di tendenza è rappresentata in rosso; in ogni grafico sono indicati l'equazione del miglior fit lineare e il coefficiente di correlazione (r^2)

4.3.2. Effetto radiativo degli aerosol sull'irradianza PAR

Studi precedenti hanno mostrato che gli aerosol possono attenuare la radiazione disponibile per i processi fotosintetici (Zhai et al., 2008). Allo stesso tempo però si è riscontrato un incremento della componente diffusa della radiazione PAR, con implicazioni anche sulla produttività primaria (Gu et al., 2002).

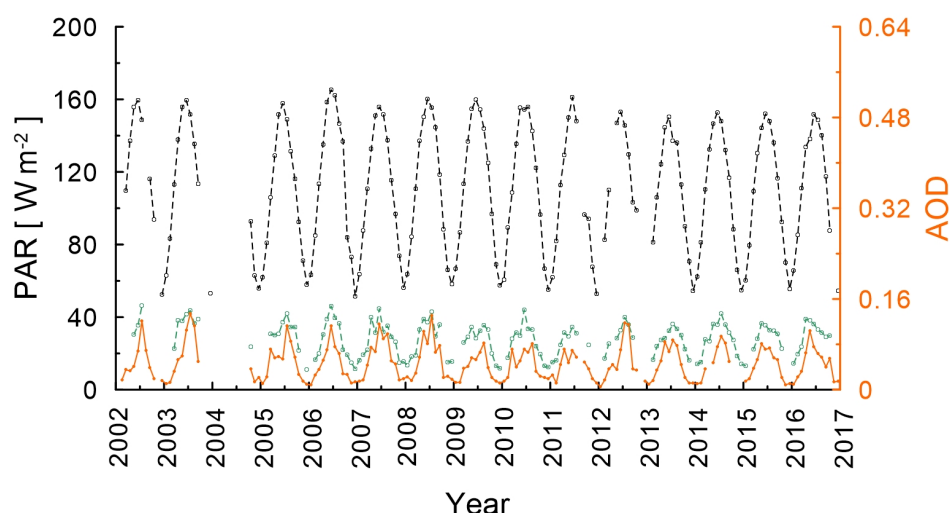


Figura 40- Serie di irradianza PAR globale e diffusa in condizioni di cielo sereno (linee tratteggiate) e dello spessore ottico degli aerosol (linea continua).

In generale, se escludiamo l'effetto delle nubi, gli aerosol possono portare ad un'attenuazione della componente globale PAR e ad un aumento di quella diffusa. Osservando le serie interannuali delle componenti globale e diffusa PAR in condizioni di cielo sereno sovrapposte alla serie interannuale dello spessore ottico degli aerosol (AOD; medie mensili; Figura 40), quindi escludendo l'effetto delle nubi, tra PAR diffusa e spessore ottico sembrerebbe esserci una buona correlazione.

Applicando la formula 29, sono stati ricavati i parametri descrittivi (Tabella 14) dell'evoluzione dello spessore ottico degli aerosol nel tempo. Sebbene vi sia una certa stagionalità, lo spessore ottico degli aerosol mostra un'elevata variabilità ($r^2 = 0.737$) dovuta sia alle caratteristiche intrinseche degli aerosol, sia alle diverse condizioni meteo che influenzano il trasporto.

	a (W m^{-2})	b (W m^{-2})	ϕ (tempo)	n	r^2
AOD_{500}	0.046	-0.037	-3.0 (mesi)	160	0.737
AOD_{500}	0.174	0.074	-83.9 (giorni)	2593	0.109

Tabella 14 - Coefficienti di fit, numero di dati e coefficiente di correlazione delle medie mensili e giornaliere dello spessore ottico a 500nm.

Applicando l'equazione 40, le serie di PAR diffusa e di spessore ottico degli aerosol sono state destagionalizzate (Figura 41).

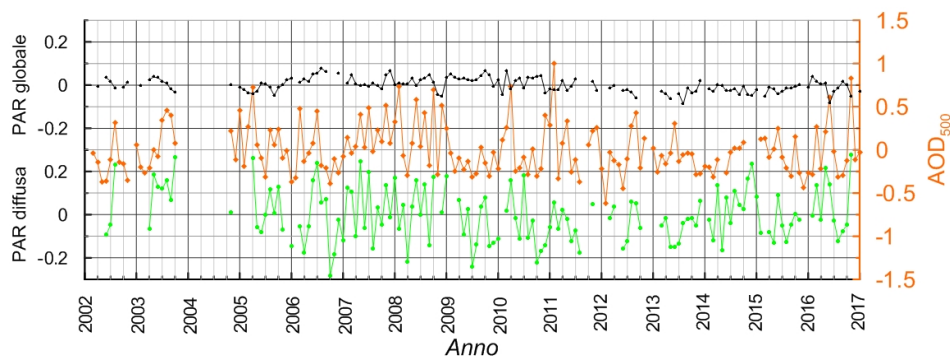


Figura 41- Serie destagionalizzate di PAR globale (linea nera in alto), diffusa (linea verde in basso) e dello spessore ottico degli aerosol (linea arancione).

Nonostante le serie riportino delle medie mensili comprendenti tutti gli angoli zenitali solari, è possibile osservare una buona correlazione, tra irradianza diffusa PAR e AOD, con alcune variazioni maggiori di altre. La componente globale invece mostra variazioni superiori alla media del periodo, quando lo spessore ottico degli aerosol non è particolarmente elevato (ad esempio nel 2009 e in parte nella seconda metà del 2006) e una severa attenuazione in corrispondenza di picchi positivi dello spessore ottico (aprile 2005, dicembre 2008, aprile 2010, giugno e novembre 2016). Si osservano anche degli incrementi della componente diffusa proporzionalmente superiori rispetto a quelli dello spessore ottico, come ad esempio avviene nel 2014, quando lo spessore ottico è inferiore alla media del periodo, ma, nonostante questo, si registrano dei picchi di incremento dell'irradianza diffusa tra il 10 e il 20 % superiori alla media. Lo spessore ottico, da solo, non è in grado di fornirci tutte le informazioni sugli aerosol presenti. Per questo motivo se osserviamo l'andamento medio degli esponenti di Ångström (Figura 42), in quell'anno si riscontrano valori mediamente bassi (inferiori a 0.5), caratteristici di particelle grandi come quelle desertiche.

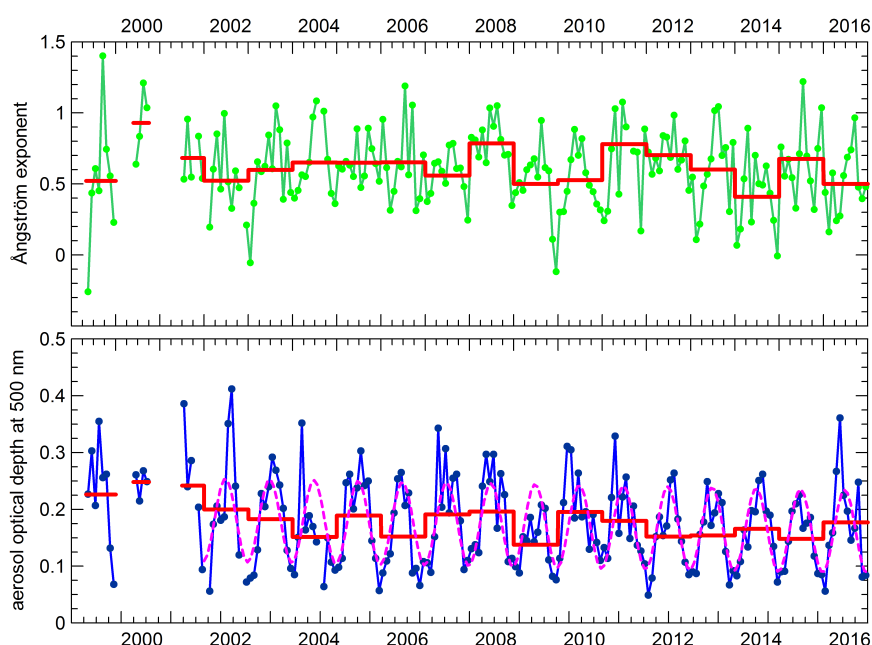


Figura 42– Serie interannuale dei valori medi mensili del coefficiente di Ångström (in alto) e dello spessore ottico degli aerosol (in basso).

Anche in questa analisi, è stata eliminata la componente stagionale dalle serie di medie mensili PAR globale e diffusa in condizioni di cielo sereno e da quella dello spessore ottico degli aerosol, applicando la formula 40. Dai grafici a dispersione in Figura 43, possiamo osservare che, in condizioni di cielo sereno, la variazione dell'irradianza PAR globale rimane entro ± 0.08 mentre nel caso della componente diffusa la variabilità è maggiore ed oscilla tra ± 0.3 . La pendenza della linea di tendenza, nel caso della componente diffusa, è di un ordine di grandezza più grande rispetto alla componente globale. Il coefficiente di correlazione non è molto elevato, ma stiamo osservando delle medie mensili comprendenti tutti gli angoli zenitali solari e l'effetto di tutte le diverse tipologie di aerosol.

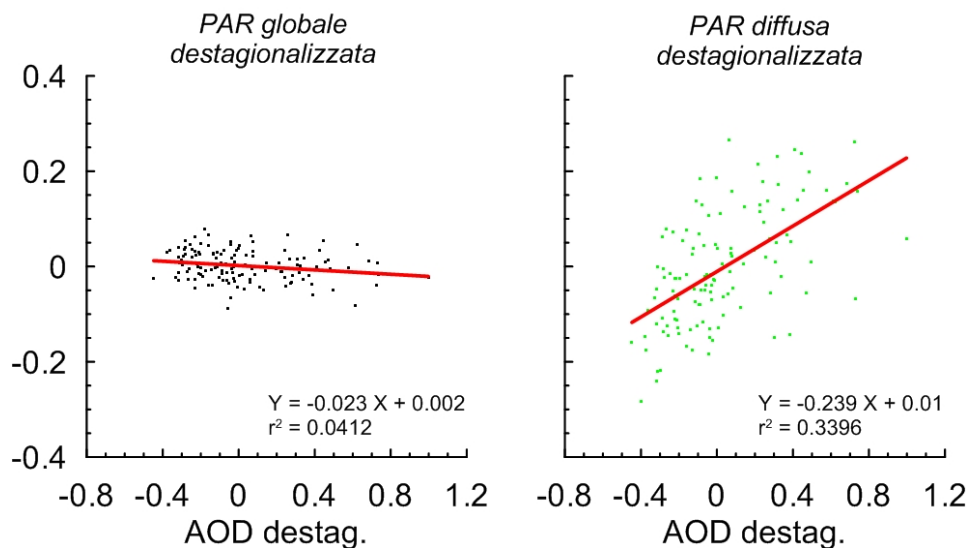


Figura 43- Grafici a dispersione tra l'irradianza PAR globale (a sinistra) e diffusa (a destra) destagionalizzate in condizioni di cielo sereno e i valori di AOD destagionalizzati. La linea di tendenza è rappresentata in rosso; in ogni grafico sono indicati l'equazione del miglior fit lineare e il coefficiente di correlazione (r^2)

4.3.3. Irradianza PAR ad angolo zenitale fisso ed efficienza di forcing degli aerosol

Per analizzare l'effetto degli aerosol sull'irradianza PAR è stato necessario anzitutto ridurre la variabilità, selezionando le misure intorno ad un angolo zenitale solare fisso. Inoltre sono stati determinati i valori di spessore ottico (τ), correggendo lo scattering molecolare di Rayleigh e l'assorbimento da parte dell'ozono e lo scattering in avanti secondo la metodologia descritta nel paragrafo 4.1.2. Per identificare il tipo di aerosol associato ai diversi fenomeni di trasporto, è stato calcolato l'esponente di Ångström ed infine, applicando la metodologia di Meloni et al. (2006) descritta nel paragrafo 4.1.1, è stato calcolato l'albedo di singolo scattering (ω) a partire dai valori del rapporto dell'irradianza diffusa-diretta nelle diverse bande MFRSR, selezionando un angolo zenitale solare fisso di $60 \pm 2.5^\circ$.

La stessa selezione su un angolo zenitale fisso di 60° è stata effettuata sui valori irradianza PAR globale e diffusa, sullo spessore ottico e sugli esponenti di Ångström. I valori nell'intervallo selezionato sono stati poi mediati, ottenendo per ogni giorno, ove disponibili, due misure giornaliere di irradianza PAR e delle proprietà ottiche degli aerosol. Data la maggiore variabilità nell'intervallo di 5° così selezionato, i valori di irradianza sono stati prima corretti e riportati ad un angolo di 60° , utilizzando un coefficiente di fit ricavato per ogni singolo giorno dal confronto tra PAR e angolo zenitale solare.

Utilizzando la classificazione proposta da Pace et al. (2006) e da Meloni et al. (2006), sono state individuate tre tipologie di aerosol, aventi caratteristiche diverse di spessore ottico e coefficiente di Ångström: aerosol desertico (DE), aerosol urbano (UB) e aerosol misto (MP) comprendente anche condizioni marine pulite ($AOD > 0.5$ e $\alpha < 1.5$). Il comportamento del coefficiente di Ångström in funzione dello spessore ottico è riportato in Figura 44.

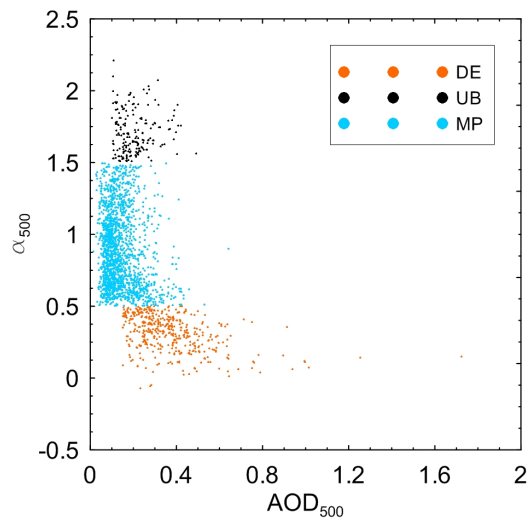


Figura 44 – Coefficiente di Angstrom a 416 nm rispetto allo spessore ottico degli aerosol a 500 nm selezionati su angolo zenitale fisso di 60°. Il colori distinguono le tre differenti tipologie di aerosol selezionate: DE, desertico, UB, urbano, MP, misto.

Se osserviamo il comportamento dell'irradianza PAR così selezionata rispetto allo spessore ottico, otteniamo l'andamento descritto in Figura 45. L'irradianza PAR globale decresce all'aumentare dello spessore ottico degli aerosol, in maniera lineare fino ad una certa soglia, mentre la componente diffusa aumenta progressivamente con lo spessore ottico. Attenuazione e incremento hanno un andamento lineare fino ad un certo punto, poi l'effetto degli aerosol si riduce. Nella Tabella 15 sono sintetizzate le statistiche dei fit: lineare secondo l'equazione generica $y = ax + b$ per le due componenti PAR.

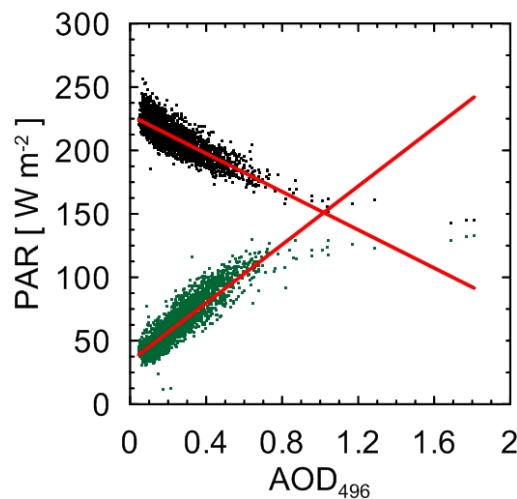


Figura 45– Raffronto dei valori di irradianza PAR globale (nero) e diffusa (verde) giornalieri, in condizione di cielo sereno e selezionati ad angolo zenitale solare fisso di 60° nei confronti dello spessore ottico degli aerosol a 496 nm.

	n.	a (FE)	b	r ²	RMSD
PAR globale	3542	-75.26	227.73	0.605	74.71
PAR diffusa	3541	+115.16	33.67	0.793	69.89

Tabella 15 – Risultati del fit tra PAR e AOD lineare per la componente globale e per la componente diffusa: sono riportati il numero di punti considerato, il coefficiente di correlazione e la radice dello scarto quadratico medio (RMSD) nonché i coefficienti della funzione di fit lineare a (corrispondente all'efficienza di forcing, FE) e b.

Sebbene l'andamento sia evidente, all'interno dei dati vi è una variabilità dovuta essenzialmente alle diverse tipologie di aerosol che si stanno osservando. Selezionando ulteriormente il set di dati e discriminando le diverse tipologie di aerosol, otteniamo il risultato riassunto in Figura 46.

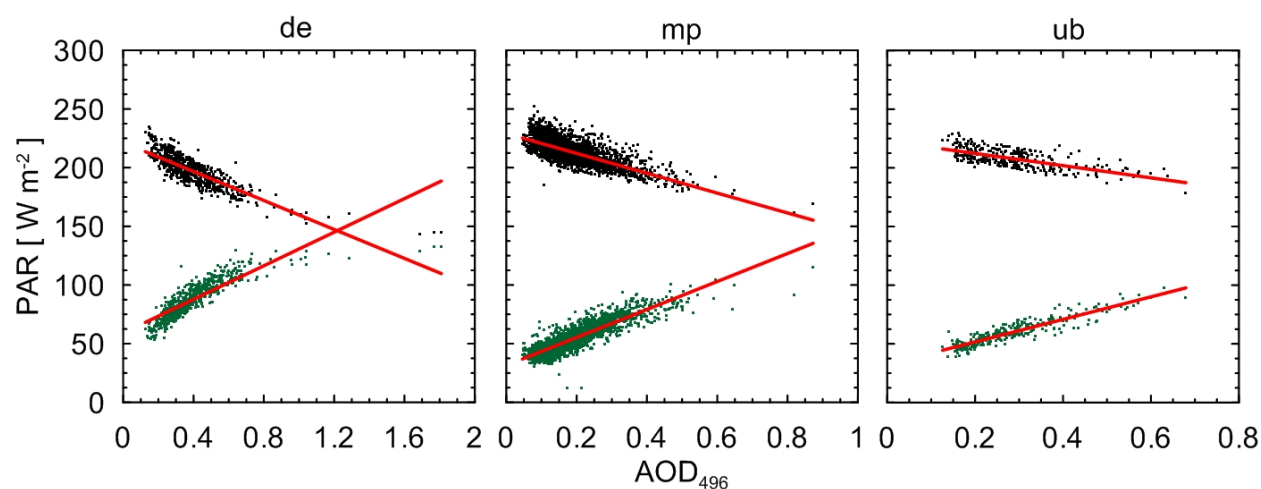


Figura 46- Confronto dei valori di irradianza PAR globale (nero) e diffusa (verde) giornalieri, in condizione di cielo sereno e selezionati ad angolo zenitale solare fisso di 60° nei confronti dello spessore ottico degli aerosol a 496 nm per diverse tipologie di aerosol: desertico (de), misto (mp) e urbano (ub).

L'effetto maggiore di attenuazione della componente globale dell'irradianza PAR e dell'incremento di quella diffusa è determinata dagli aerosol misti (mp). Come descritto nel paragrafo 1.2.4.5, la pendenza delle rette corrisponde all'efficienza di forcing degli aerosol sulla componente globale dell'irradianza PAR. Nella Tabella 16 sono riportati i valori del fit lineare tra le due componenti PAR e lo spessore ottico. La diversa caratterizzazione dimensionale degli aerosol selezionati sembra determinare le differenze nei valori di efficienza di forcing (di Sarra et al., 2008). L'effetto maggiore si evidenzia sugli aerosol misti che, per la componente globale, mostrano valori di RMSD maggiori. Questo probabilmente è dovuto ai valori dello spessore ottico molto bassi che li caratterizzano e dalla possibile presenza di aerosol con proprietà differenti (Di Biagio et al., 2009).

Tipo di aerosol	Componente PAR	a (FE) [Wm ⁻²]	b [Wm ⁻²]	n	r ²	RMSD [Wm ⁻²]
de	Globale	-61.73	221.44	646	0.684	57.75
	Diffusa	+71.55	59.15	646	0.717	66.42
mp	Globale	-84.67	229.13	2311	0.436	78.45
	Diffusa	+119.29	31.43	2310	0.768	36.39
ub	Globale	-51.98	222.68	295	0.433	38.49
	Diffusa	+96.01	32.47	295	0.834	19.90

Tabella 16 – Risultati del fit lineare tra PAR e AOD lineare: sono riportati il numero di punti considerato, i coefficienti a e b della funzione lineare di fit, il coefficiente di correlazione e la radice dello scarto quadratico medio (RMSD).

Nel caso della componente diffusa, la funzione della parabola approssima meglio l'effetto degli aerosol di origine desertica con un coefficiente di correlazione di 0.845 e un RMSD di 36.29 W m⁻², mentre negli altri due casi selezionati, le differenze tra i due fit è minima. La funzione quadratica rappresenta una buona approssimazione anche della componente globale in presenza di aerosol desertico, con un r² di 0.738 e un RMSD di 47.81 W m⁻².

In generale, possiamo affermare che l'efficienza di forcing è negativa sulla componente globale dell'irradianza PAR e positiva sulla componente diffusa.

Le differenti proprietà ottiche delle diverse tipologie di aerosol, in particolare la capacità degli stessi di assorbire o diffondere la radiazione solare, agiscono sulle diverse componenti della radiazione solare con modalità e intensità differenti. Un parametro in grado di fornirci maggiori informazioni è l'albedo di singolo scattering (ω): valori bassi indicano particelle con grande capacità di assorbire la radiazione. I valori di ω che caratterizzano il set di dati utilizzato per questo lavoro, calcolati seguendo la metodologia descritta nel paragrafo 4.1.1, sono riassunti in Tabella 17, insieme ai valori medi di spessore ottico a 500 nm, dell'esponente di Ångström. Questi valori si riferiscono a valori giornalieri, distinti tra mattina e pomeriggio, mediati intorno ad un angolo zenitale solare di $60 \pm 2.5^\circ$. I valori di albedo di scattering singolo a differenti lunghezze d'onda (416 e 868 nm) per le diverse tipologie di aerosol, mostrano delle differenze (Meloni et al., 2006). In particolare nel caso degli aerosol di origine desertica si registra un incremento dei valori medi all'aumentare della lunghezza d'onda, mentre per gli aerosol di origine urbana la dipendenza rispetto alla lunghezza d'onda è meno marcata, come a suggerire una diversa capacità di assorbimento delle particelle forse dovuto alla loro composizione (Di Biagio et al., 2009). Lo stesso effetto è stato riscontrato anche sull'efficienza di forcing.

Tipi di aerosol	τ	α	ω	
			a 416 nm	A 868 nm
de	0.25 ± 0.19	0.39 ± 0.24	0.79 ± 0.06	0.86 ± 0.05
mp	0.16 ± 0.10	1.01 ± 0.37	0.86 ± 0.08	0.82 ± 0.07
ub	0.19 ± 0.11	1.56 ± 0.27	0.93 ± 0.06	0.81 ± 0.06

Tabella 17 – Valori medi e deviazione standard di spessore ottico a 500 nm, dell'esponente di Ångström e dell'albedo di singolo per le diverse tipologie di aerosol (desertico, de, misto, mp, e urbano, ub).

I valori ottenuti sono coerenti con quelli descritti nel lavoro di Di Biagio et al. (2009), basato su un set di dati di Lampedusa comprendente una serie temporale compresa fra giugno 2004 ad agosto 2007, e quindi parzialmente sovrapposta al periodo oggetto di studio.

Nel presente lavoro, come descritto in precedenza il metodo è stato implementato correggendo i dati tenendo conto dello scattering in avanti ed è stata fatta una selezione dell'aerosol misto più stringente rispetto a Di Biagio et al. Sebbene i valori di efficienza di forcing comprendano tutti i dati del periodo senza alcuna suddivisione stagionale, il valore più alto sulla componente globale interessa gli aerosol misti (mp), coerentemente al lavoro di Di Biagio et al. che hanno effettuato il calcolo per la componente solare della radiazione (SW, shortwave). L'effetto diffondente degli aerosol misti (mp) o di origine urbana (ub) è confermata anche dai valori di albedo di singolo scattering più alti per queste due categorie.

Per ogni tipologia di aerosol, le misure di PAR globale sono state ulteriormente selezionate sulla base dei valori di albedo di scattering singolo. I risultati di tale selezione sono sintetizzati in Figura 47, in cui è evidenziato dell'effetto di maggiore assorbimento delle particelle con SSA basso sull'irradianza PAR globale che subisce un'attenuazione maggiore. Questi andamenti sono in linea con i risultati di Di Biagio et al. (2009).

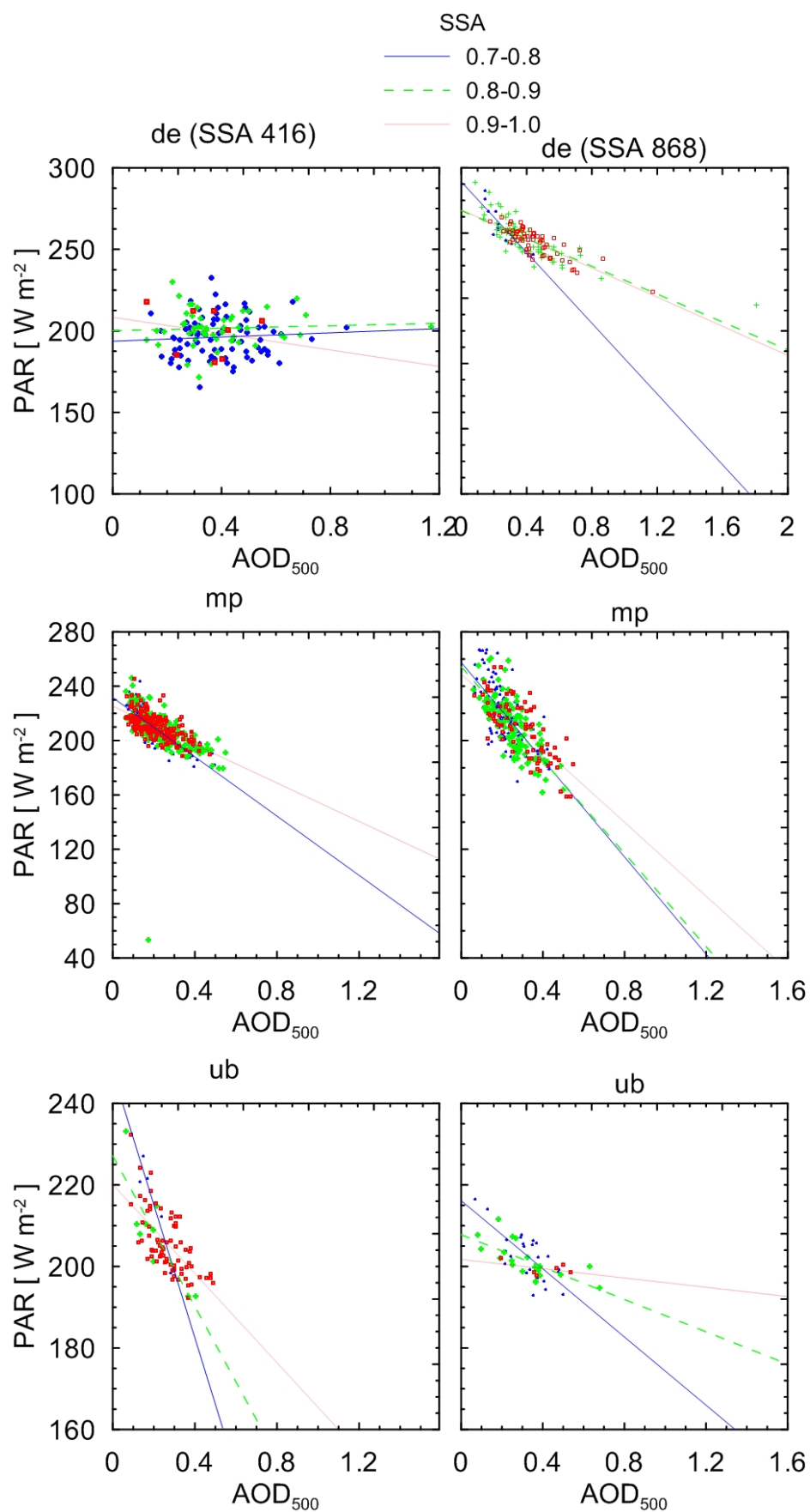


Figura 47 - Confronto dei valori di irradianza PAR globale giornalieri, in condizione di cielo sereno e selezionati ad angolo zenitale solare fisso di 60° nei confronti dello spessore ottico degli aerosol a 496 nm per diverse tipologie di aerosol: desertico (de), misto (mp) e urbano (ub) e per valori di albedo di singolo scattering (SSA) compresi tra 0.7 e 0.8, 0.8 e 0.9 e 0.9 e 1.0.

5. CAMPAGNA DI MISURE PAMELA (Photosynthetic Actinic radiation Modulation Experiment at Lampedusa)

5.1. OBIETTIVI PRINCIPALI DELLA CAMPAGNA DI MISURA

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

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

Fra il 3 e il 4 giugno, la nave oceanografica Minerva Uno del CNR ha effettuato una serie di misure nell'ambito della campagna SENTINEL 2017, presso la boa oceanografica al largo di Lampedusa. L'obiettivo di questa campagna oceanografica è quello di confrontare le misure del colore del mare ottenute dal sensore OLCI sul satellite Sentinel 2 con le misure di clorofilla, particolato disciolto e misure radiometriche acquisite in situ.

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

5.2. AREA DI STUDIO E SITI DI CAMPIONAMENTO

L'area di studio comprende Lampedusa, con tre stazioni di misura in mare ed una a terra. Il sito a terra è quello della Stazione per le Osservazioni Climatiche dell'ENEA (<http://www.lampedusa.enea.it>; 35.518°N, 12.630°E), mentre i tre in mare sono riportati in Figura 48 e comprendono l'Osservatorio oceanografico dell'ENEA (boa posta a circa 3 miglia a Sud-Ovest rispetto a Capo Ponente; 35.49°N, 12.47°E), un sito all'interno della zona A dell'Area Marina Protetta nei pressi dell'isola dei Conigli (35.510°N, 12.556°E), e un punto fisso costiero nei pressi dell'insenatura di Cala Croce (35.498°N, 12.593°E).



Figura 48- Mappa dei siti di campionamento utilizzati durante la campagna di misure PAMELA.

Il punto scelto all'interno della zona A nei pressi dell'isola dei Conigli, è di interesse per l'AMP Isole Pelagie, mentre il punto nei pressi di Cala Croce è stato scelto in quanto facilmente accessibile anche nel caso in cui le condizioni meteo-marine avessero impedito il raggiungimento della boa e dell'isola dei Conigli.

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

In tutti e tre i siti marini, sono stati effettuati prelievi di campioni di acqua di mare al fine di realizzare misure fluorimetriche per determinare l'efficienza fotosintetica ed una serie di parametri utili per lo studio della produzione primaria (vedi paragrafo 5.3.5).

Presso la boa, invece, il campionamento è stato più completo e, dopo opportune procedure di filtraggio, sono stati ottenuti campioni per la determinazione del solido sospeso, dell'assorbimento in vivo del fitoplancton, della clorofilla, della sostanza gialla, dei nutrienti totali e di quelli specati ed infine del ferro in acqua di mare. In data 26/05/2017 è stato possibile acquisire anche campioni d'acqua a 15 e 30 m di profondità.

Sempre nei pressi dell'Osservatorio oceanografico, sono state effettuate misure del flusso attinico PAR all'interfaccia aria-mare e in profondità utilizzando il sensore Li-193 (paragrafo 5.3.1).

La frequenza delle misure e dei campionamenti effettuati nei diversi siti è sintetizzata nella Tabella 18.

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

Tabella 18 - Per ogni giorno della campagna sono indicate le attività svolte e le principali misure acquisite e disponibili per lo studio nei 4 siti di misura: l'Osservatorio Atmosferico dell'ENEA a Capo Grecale, la BOA oceanografica, la zona A dell'AMP Isole Pelagie (AMP) e il sito facilmente raggiungibile di Cala Croce. Le differenti sigle indicano: SW, radiazione shortwave, LW, radiazione longwave, PAR, irradianza PAR globale e diffusa acquisita con Li-190, RS, radiosondaggio, PM10, frazione del particolato con diametro minore di 10 µm, PTS, polveri totali sospese, PAR(Li-193), misure di flusso attinico PAR acquisite con sensore Li-193, PAM fluo, misure di fluorescenza della clorofilla con PAM fluorimetro, SS, solido sospeso, AV, assorbimento in vivo, Chl, clorofilla, SG, sostanza gialla, NT, nutrienti totali, NS, nutrienti speciat, Fe, ferro disciolto in acqua di mare.

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

5.3. STRUMENTI, MISURE E METODOLOGIE

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

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

5.3.1. Flusso attinico PAR

Il flusso attinico è una grandezza molto importante in ambito fotochimico e biologico. A differenza dell'irradianza che descrive l'energia radiante che attraversa una superficie, il flusso attinico si riferisce al numero di fotoni incidenti su un punto (Madronich, 1987) e non tiene conto della direzione di provenienza della radiazione (Figura 49).

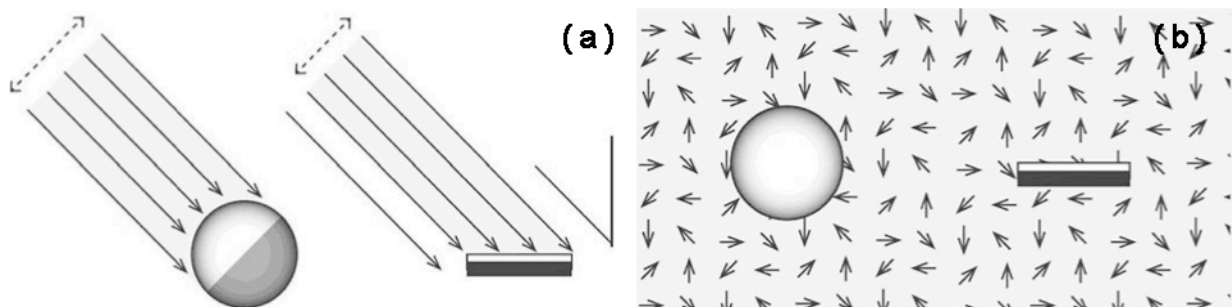


Figura 49- (a) Luce con angolo di incidenza α su un sensore in grado di misurare il flusso di fotoni (a sinistra) e un sensore piatto per l'irradianza (a destra). (b) Radiazione diffusa in tutte le direzioni all'interno della quale sono immersi un sensore per il flusso di fotoni (a sinistra) e uno piatto per le misure di irradianza. (L. O. Björn, 2015.)

In generale, il flusso attinico si esprime come:

$$AF_{\lambda} = \int L_{\lambda} d\Omega \quad \text{Eq. 41}$$

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

In base all'intervallo spettrale misurato, questa grandezza assume una certa rilevanza nell'ambito della fotochimica atmosferica o nei sistemi biologici fotosintetici (intervallo PAR, noto anche come Photosynthetic Photon Flux Fluence Rate, PPFFR). Spesso si utilizza il termine di irradianza scalare, mentre il termine flusso attinico è preferito nell'ambito delle scienze atmosferiche. Il flusso attinico, come l'irradianza, può essere espresso in termini di energia, W m^{-2} , oppure di densità del flusso di fotoni, $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$.

Diversi studi hanno indagato le relazioni tra irradianza e flusso attinico: Madronich (1987) ha descritto le differenze tra flusso attinico e irradianza, Ruggaber et al. (1993) hanno riportato nel loro lavoro le relazioni teoriche tra le due grandezze, fino ad arrivare a Webb et al. che nel 2002 hanno sviluppato un metodo empirico per convertire l'irradianza spettrale nell'intervallo ultravioletto in flusso attinico spettrale.

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

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

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

$$E_d(z) = E_d(0) \cdot e^{-k_d z} \quad \text{Eq. 42}$$

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

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

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

$$E_0(z) = E_0(0) \cdot e^{-k_0 z} \quad \text{Eq. 43}$$

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

Durante la campagna PAMELA, sono state realizzate una serie di misure dell'irradianza scalare PAR utilizzando il sensore Licor Li-193 (Figura 50), numero di serie SPQA5375, calibrato in data 2 settembre 2015. Lo stesso è stato collegato ad un datalogger CR1000 utilizzando una resistenza di 1210 ohm.



Figura 50- Sensore sferico subacqueo Li-193.

Il sensore è stato installato su un apposito telaio adattato all'immersione in acqua. Dal momento che il sensore non espone esattamente una sfera alla luce subacquea, il telaio è stato dotato di un cilindro in modo tale che solo la semisfera superiore del sensore potesse essere esposta per la misurazione (Figura 51)



Figura 51- Sensore Li-193 installato sull'apposito supporto, durante le operazioni di misura. A destra, il sensore installato presso la stazione di terra, in parallelo allo spettrometro METCON DAS per il flusso attinico tra 280 e 700 nm, già presente presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche di Lampedusa.

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

5.3.2. Stazione meteo e radiosondaggi

Presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche di Capo Grecale è presente una torre meteorologica, alta 10 m, su cui è installata una stazione Vaisala Milos 500 dotata di sensori per la misura della direzione e velocità del vento, della pressione atmosferica, della temperatura dell'aria e dell'umidità. Le misure di questa stazione sono disponibili a partire dal 1999 e dal 2001 è dotata anche di un pluviometro.

Tra il 01/06/2017 e il 04/06/2017, in parziale sovrapposizione alle misure effettuate dalla nave oceanografica Minerva Uno del CNR (3-4/06/2017), sono stati effettuati radiosondaggi utilizzando radiosonde Vaisala RS92 (Figura 52) con il sistema di acquisizione DigiCORA. Ogni sonda è a perdere e trasmette al sistema misure di pressione, temperatura, umidità, direzione e velocità del vento, sia durante l'ascesa in atmosfera legata ad un pallone gonfiato ad elio sia durante la discesa controllata per mezzo di un piccolo paracadute.



Figura 52- Radiosonda Vaisala RS92

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

5.3.3. Analisi chimiche del particolato atmosferico

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

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

5.3.4. Acquisizione e preparazione di campioni biologici e chimici in acqua di mare

Durante la campagna di misure, presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche è stato allestito un piccolo laboratorio per la filtrazione e la preparazione dei campioni per le successive analisi di laboratorio. I campionamenti di acqua di mare, in bottiglie scure, sono stati effettuati al fine di determinare le quantità di solido sospeso, dell'assorbimento in vivo del fitoplancton, della clorofilla, della sostanza gialla, dei nutrienti totali e di quelli speciat. Le operazioni di filtrazione sono state effettuate entro poche ore dal campionamento.

5.3.4.1. Campioni per l'assorbimento in vivo del fitoplancton

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

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_{CDOM}(\lambda) + a_{NAP}(\lambda) + a_{ph}(\lambda) \quad \text{Eq. 44}$$

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

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

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

$$a_{ph}^*(\lambda) = \frac{a_{ph}(\lambda)}{Chl} \quad \text{Eq. 45}$$

a_{ph} , può essere determinato con sensori ottici passivi utilizzando campioni provenienti dagli strati superficiali. Lo spettro di assorbimento del fitoplancton dipende essenzialmente dal corredo pigmentario dei diversi gruppi algali (Figura 53).

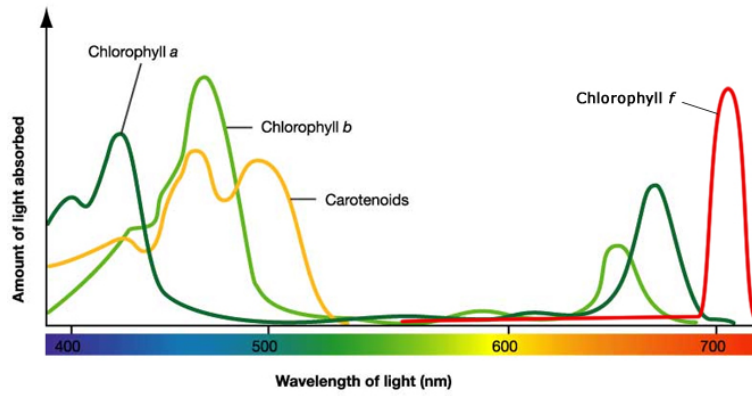


Figura 53- Spettro di assorbimento di diversi pigmenti fotosintetici nell'intervallo PAR, tra 400 e 700 nm.

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

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

Le analisi sono state svolte dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze e consistono in misure spettrofotometriche con la sfera integratrice, che consentono misurazioni di riflettanza, $R(\lambda)$ e trasmittanza $T(\lambda)$ nell'intervallo compreso tra 350 e 750 nm. Prima della misura, i campioni congelati sono stati fatti scongelare al buio e sono stati reidratati con acqua marina filtrata. Nella procedura è incluso anche l'uso dei bianchi.

Dopo questa prima fase, è seguita l'estrazione dei pigmenti fotosintetici sia dai filtri con i campioni che dai bianchi, secondo la procedura di Kishino et al. (1985), ed una nuova misurazione di riflettanza e trasmittanza delle particelle non algali.

Dall'equazione del bilancio radiativo si ricava il valore dell'assorbanza, $\alpha(\lambda)$:

$$\alpha(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda) \quad \text{Eq. 46}$$

in cui $T(\lambda)$ è la trasmittanza e $R(\lambda)$ è la riflettanza. Sia per il particellato (P) che per il particellato non algale (NAP), la trasmittanza, $T_P(\lambda)$ o $T_{NAP}(\lambda)$, è il rapporto fra la trasmittanza misurata compreso il filtro ($T_{fp}(\lambda)$ o $T_{fnAP}(\lambda)$) e la trasmittanza dei filtri bianchi ($T_{bp}(\lambda)$ o $T_{bnAP}(\lambda)$). Analogamente la riflettanza $R_P(\lambda)$ e $R_{NAP}(\lambda)$ è pari ai rapporti $R_{fp}(\lambda)/R_{bp}(\lambda)$ e $R_{fnAP}(\lambda)/R_{bnAP}(\lambda)$ (Tassan e Ferrari, 2002). Da queste misure possiamo calcolare l'assorbanza del particellato $\alpha_P(\lambda)$

$$\alpha_P(\lambda) = \frac{1 - T_P(\lambda) + R_{bp}(\lambda)(T_P(\lambda) - R_P(\lambda))}{1 + R_{bp}(\lambda)T_P(\lambda)\tau_P(\lambda)} \quad \text{Eq. 47}$$

e quella del particellato non algale $\alpha_{NAP}(\lambda)$

$$\alpha_{NAP}(\lambda) = \frac{1 - T_{NAP}(\lambda) + R_{bnAP}(\lambda)(T_{NAP}(\lambda) - R_{NAP}(\lambda))}{1 + R_{bnAP}(\lambda)T_{NAP}(\lambda)\tau_{NAP}(\lambda)} \quad \text{Eq. 48}$$

τ_P E τ_{NAP} sono due fattori che tengono conto della retrodiffusione del filtro rispetto alla luce parallela della sorgente. A questo punto è possibile ricavare l'assorbimento del particolato e del particolato non algale, utilizzando le seguenti relazioni:

$$a_P(\lambda) = \frac{2.303 A_P(\lambda) sf}{v \beta} \quad \text{Eq. 49}$$

$$a_{NAP}(\lambda) = \frac{2.303 A_{NAP}(\lambda) sf}{v \beta} \quad \text{Eq. 50}$$

in cui $a(\lambda)$ sono i valori di assorbanza corrispondenti a $-\log(1-\alpha(\lambda))$, β è il fattore di amplificazione del cammino ottico, sf è la superficie del particolato sul filtro in m^2 e v è il volume dell'acqua filtrata in m^3 .

Per differenza si calcola il coefficiente di assorbimento del fitoplancton $a_{ph}(\lambda)$:

$$a_{ph}(\lambda) = a_P(\lambda) - a_{NAP}(\lambda) \quad \text{Eq. 51}$$

Applicando l'equazione 45, siamo a questo punto in grado di determinare il coefficiente di assorbimento specifico del fitoplancton, a^* .

5.3.4.2. Campionamento del solido sospeso

Il solido sospeso è definito come il complesso di particelle sospese in acqua di mare, sia di origine organica che di origine inorganica, aventi un diametro inferiore a 300 μm (van der Linde, 1998). La sua composizione dipende dalla produzione biologica e dalle condizioni idrodinamiche marine. Il solido sospeso è utilizzato in studi ecologici ed in correlazione con le proprietà ottiche della colonna d'acqua. Dal confronto con la clorofilla e la sostanza gialla si è in grado di determinare la tipologia di acqua, Caso 1 o Caso 2 o in correlazione con la clorofilla e il C è utilizzato negli studi sulla produzione primaria.

Per determinare quantitativamente il solido sospeso, un campione noto di acqua di mare è dapprima filtrato e successivamente analizzato per via gravimetrica. Durante la campagna di misure PAMELA a Lampedusa, sono stati effettuati campionamenti giornalieri presso la boa per il solido sospeso, con successiva filtrazione di 5 l di acqua di mare su filtri Whatman GF/F ϕ 47 mm premuffolati per 1 ora a 450 °C e pesati (van der Linde, 1998). Al termine della filtrazione, i filtri sono stati lavati con 50 ml di acqua demineralizzata per eliminare il sale, asciugati e conservati a -20°C.

Le analisi sono state effettuate dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze dove i filtri sono stati essiccati a 75°C per 1 ora e poi pesati. Il peso secco del solido sospeso espresso in $[g \cdot m^{-3}]$ è dato dalla differenza tra il peso del filtro prima e dopo il campionamento a cui va sottratto il peso del bianco (mediato su 3 repliche) e diviso per il volume in m^3 dell'acqua filtrata.

5.3.4.3. Pigmenti fotosintetici e popolamento fitoplanctonico.

Negli studi sugli organismi fitoplanctonici, la biomassa è spesso stimata a partire dalla determinazione della quantità di clorofilla a , in quanto questo pigmento è proporzionale alla quantità di carbonio presente nella cellula. Questa proporzionalità non è costante, ma dipende dalla specie e dalle condizioni ambientali in cui l'organismo fitoplanctonico è abituato (Geider et al., 1998; Anning et al., 2000). Inoltre, la clorofilla a è un pigmento presente in

maniera universale in tutte le specie di fitoplancton e può essere misurata in modo semplice e poco costoso. Nel 1983 è stata introdotta una nuova metodologia per lo studio ecologico di un popolamento fitoplanctonico, che prevede l'utilizzo della cromatografia liquida ad alta prestazione (HPCL, High Performance Liquid Chromatography; Mantoura e Llewellyn, 1983; Gieskes e Kraay, 1983). Con questa metodologia è possibile distinguere e quantificare i diversi pigmenti presenti nelle cellule fitoplanctoniche e diversi studi hanno utilizzato lo spettro pigmentario come un marker tassonomico (Jeffrey e Vesk, 1997; Mangoni et al., 2004; Zapata et al., 2004; Rodríguez, 2006; Wright e Jeffrey, 2006; Jeffrey e Wright, 2006; Laza-Martinez et al., 2007; Mangoni et al., 2008). Questa metodologia non sostituisce l'identificazione al microscopio, ma consente di conoscere rapidamente i principali gruppi algali che costituiscono un determinato popolamento (Wright e Jeffrey, 2006).

I pigmenti poi, oltre ad essere dei marker tassonomici, sono indicatori anche dello stato fisiologico della popolazione algale e sono in grado di evidenziare situazioni di stress (Demers et al., 1991; Brunet et al., 1992, Mangoni et al., 2009a e b). La luce è uno dei principali regolatori del fitoplancton: modula la quantità di clorofilla *a* in mare che varia in maniera inversamente proporzionale alla quantità di luce disponibile, influenza la produzione di pigmenti coinvolti nella fotoprotezione dei centri di reazione del fotosistema II, come il β -carotene ed alcune xantofille. In particolare, il ciclo delle xantofille dissipa il surplus di energia proveniente da un'eccessiva irradiazione attraverso il quenching di fluorescenza non fotochimico (NPQ, Non-Photochemical fluorescence Quenching).

Le metodologie comunemente utilizzate per la determinazione della clorofilla *a* prevedono dapprima la filtrazione di un volume noto di acqua di mare e, successivamente, l'estrazione in acetone dei pigmenti fotosintetici. La concentrazione della clorofilla *a* nel campione può essere determinata da misure di fluorescenza con un fluorimetro oppure misurando, in uno spettrofotometro, l'estinzione della radiazione a diverse lunghezze d'onda di un fascio di luce fatto passare attraverso il campione. Quest'ultima metodologia, sebbene abbia delle limitazioni, è utilizzata da oltre 40 anni negli studi ecologici in ambiente acquatico ed è, ad oggi, utilizzata per la comparazione delle stime fatte utilizzando altre metodologie e per la loro calibrazione.

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

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

5.3.4.1. Campionamento dei nutrienti totali e speciat.

Per studiare il plancton marino e le sue dinamiche, l'analisi dei nutrienti disponibili è ritenuta essenziale, sin dai primissimi lavori dell'inizio del secolo scorso.

La disponibilità e la distribuzione degli stessi nella colonna d'acqua influiscono direttamente sulle popolazioni fitoplanctoniche. Gli organismi fotoautotrofi per il processo di fotosintesi utilizzano l'energia luminosa che in mare è maggiormente disponibile negli strati superficiali. I nutrienti utilizzati per questo processo vengono assimilati in macromolecole e trasportati al di sotto della zona eufotica in forma di sostanza organica disciolta (DOM, Dissolved

Organic Matter) e sono coinvolti nei processi di rimineralizzazione ad opera della comunità microbica (microbial loop).

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

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

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

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

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

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

5.3.4.2. Campioni per la determinazione del Fe in acqua di mare

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

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

L'analisi analitica è stata svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, dove è stata messa a punto una metodologia basata sulla preconcentrazione su resina Chelex 100. Tali resine sono costituite da materiale

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

Rispetto al metodo in batch, con il quale la resina è utilizzata direttamente all'interno del campione dove viene mescolata e successivamente filtrata o lasciata decantare (metodo discontinuo), il metodo della colonna di estrazione presenta notevoli vantaggi in termini di resa di estrazione, ridotta contaminazione dovuta anche alla ridotta manipolazione del campione e migliore riproducibilità (Paulson, 1986).

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

La determinazione dei metalli è stata effettuata con il metodo dello standard interno (Ge 1 ppm) aggiunto sia agli standard che ai campioni. Le rette di calibrazione sono state preparate giornalmente per diluizione di soluzioni multistandard concentrate (100 mg/L) con HNO_3 1%, distillato al di sotto della temperatura di ebollizione (s-b, sub boiled distilled). I diversi parametri sinora descritti, sono riportati in Tabella 19.

Resina	Chelex 100 200-400 mash
Riempimento colonna	1.5 g di resina
Soluzione estraente	HNO_3 1M ottenuto per diluizione di s.-b.HNO_3 *
Flusso in colonna	2.5 mL/min
Volume di acqua di mare filtrata	500mL
Estratto 1	2.5mL portato a 5 mL
Estratto 2	2.5 mL portato a 5 mL
Rapporto di concentrazione	1:100
* s-b HNO_3: HNO_3 ottenuto per distillazione al di sotto del punto di ebollizione	

Tabella 19 – Parametri operativi dell'estrazione del Fe e di altri metalli.

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

Le curve PI rappresentano il rapporto che intercorre tra tasso di fotosintesi e irradianza ed esistono diverse funzioni che le descrivono. In generale, una curva PI può essere suddivisa in tre parti: una prima fase, luce-limitata in cui il tasso di fotosintesi, P, aumenta linearmente all'aumentare dell'irradianza, I; una fase luce-saturata in cui i valori di P raggiungono il massimo e non vi sono ulteriori incrementi all'aumentare dell'irradianza; ed infine una fase luce-inibita in cui all'aumentare dell'irradianza vi è una riduzione del tasso di fotosintesi (Figura 54)

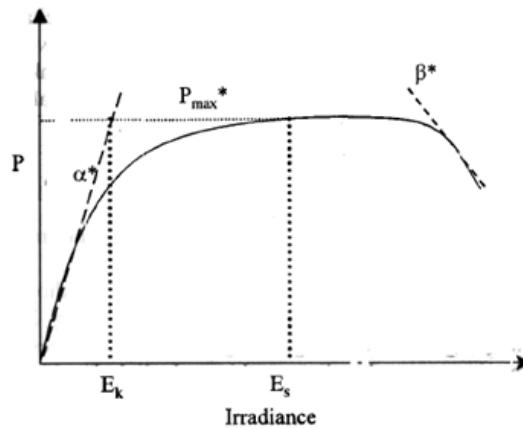


Figura 54 – Schema curva fotosintesi-irradianza.

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

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

$$P = P_{max} \left(1 - e^{\frac{-\alpha I}{P_{max}}} \right) e^{\frac{-\beta I}{P_{max}}} \quad Eq. 52$$

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

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

In Figura 55 è riportata la sequenza di una traccia tipica di una misura di fluorescenza.

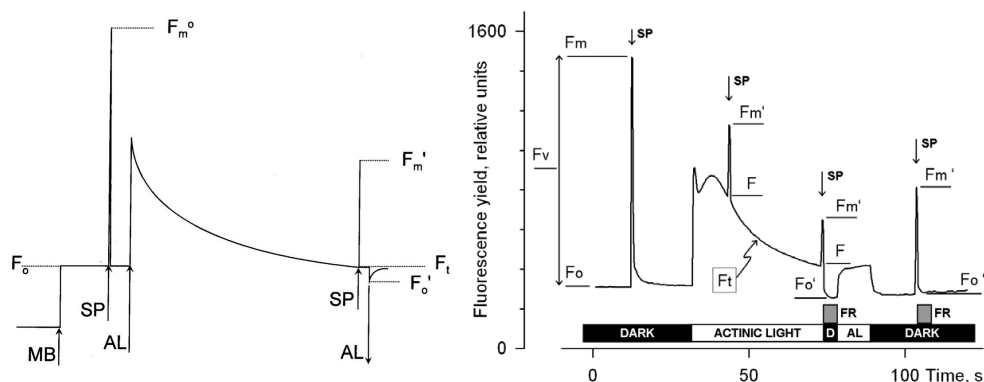


Figura 55 – Tipica traccia di una misura di fluorescenza: MB è una luce misurata, F_0 è la misura del livello zero di fluorescenza, SP è un flash di luce saturante, F_m^0 o F_m è il livello massimo di fluorescenza con il fitoplancton adattato al buio, AL è una luce in grado di guidare la fotosintesi (Actinic Light), F_m' è il livello massimo di fluorescenza in condizioni di luce, F_t è il livello di fluorescenza in assenza del flash saturante, F_0' è il livello zero di fluorescenza con il campione adattato ad un ambiente illuminato. Nello schema a sinistra, le frecce verso l'alto indicano un'applicazione di una certa quantità di luce, mentre le frecce verso il basso l'eliminazione della fonte di luce (Maxwell and Johnson, 2000).

I parametri più comuni derivati da misure di fluorescenza con i campioni adattati a condizioni di buio e di luce, sono riportati nella Tabella 20.

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

Tabella 20 – Parametri principali derivati da misure di fluorescenza

Per le misure di F_v/F_m è importante che i campioni siano acclimatati al buio in modo che tutti i centri di reazione siano aperti e la dissipazione non fotochimica dell'energia di eccitazione fornita sia minima. L'efficienza fotochimica potenziale dei centri di reazione, in condizioni ottimali è di 0.7-0.8. Valori inferiori indicano situazioni di stress. L'efficienza fotochimica effettiva è una stima invece dell'uso fotochimico dell'energia di eccitazione fornita in condizioni di presenza di luce. In questo caso i centri di reazione del fotosistema II sono parzialmente

chiusi e l'energia in eccesso viene dissipata sotto forma di altri tipi di energia non fotochimica, come il calore. I parametri associati con il quenching non fotochimico sono qN e NPQ.

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

$$ETR = PAR \cdot ETR^* \cdot P_{PS2}/P_{PPS} \cdot Y(II) \quad Eq. 53$$

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

Rappresentando su un grafico il flusso di elettroni relativo e l'irradianza PAR, è possibile ricostruire la curva PI (Figura 56)

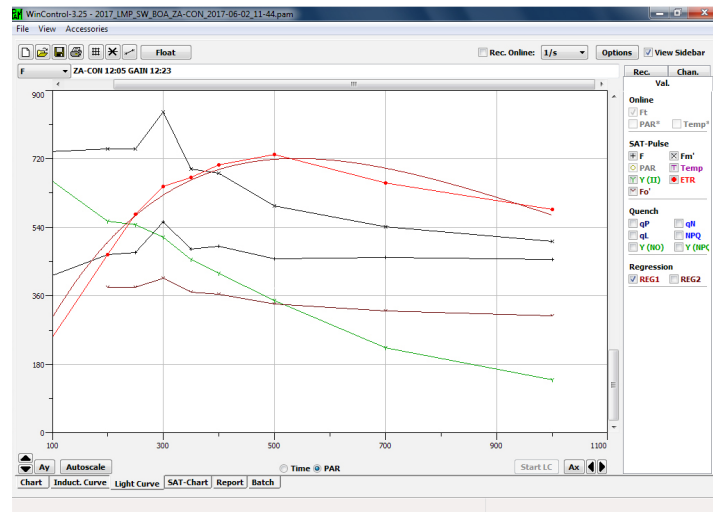


Figura 56- Schermata software Win-Control v. 3.25 per la gestione delle misure di fluorescenza con il fluorimetro PAM. In rosso è rappresentato il tasso flusso di elettroni relativo (ETR, Relative Electron Transfer Rate) con relativa curva di fit (rosso scuro), in verde l'efficienza fotochimica effettiva, nonché i valori di F_o' , F_m' ed F con simboli diversi.

La curva di regressione utilizzata per il fit dei diversi valori di ETR al crescere dell'intensità luminosa è analoga a quella proposta da Platt e tiene conto del fenomeno di inibizione (equazione 54).

$$ETR = ETR_{mPot} \cdot \left(1 - e^{\frac{-\alpha \cdot PAR}{ETR_{mPot}}} \right) \cdot e^{\frac{-\beta \cdot PAR}{ETR_{mPot}}} \quad Eq. 54$$

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

$$I_b = \frac{ETR_{mPot}}{\beta} \quad Eq. 55$$

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

$$I_k = \frac{ETR_m}{\alpha}$$

Eq. 56

I diversi parametri di cui si è discusso finora sono riportati in Figura 57.

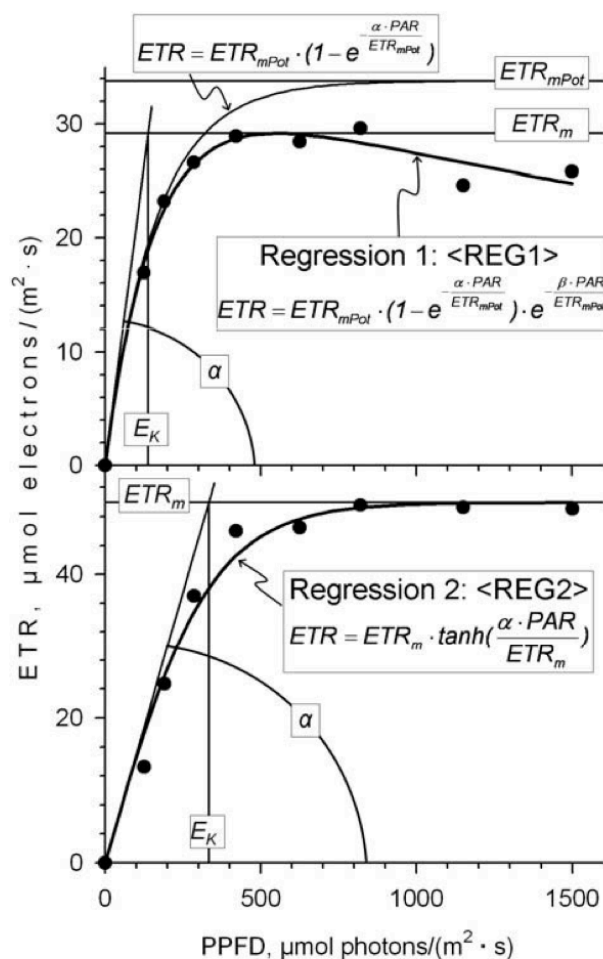


Figura 57 – Curve di regressione utilizzate dal software Win-Control-3: in alto tenendo conto del fattore di fotoinibizione, in basso utilizzando una funzione che non ne tiene conto.

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

Entro due ore dal campionamento, l'acqua di mare è stata aliquotata in una cuvette e lasciata al buio per 3 minuti. Trascorso questo periodo di tempo sono state effettuate misure della resa della fluorescenza minima (F_0) e massima (F_m^0) applicando un impulso luminoso saturante, con misure in tre repliche. Ulteriori tre repliche sono state effettuate applicando, dopo 3 min di incubazione, una serie di impulsi di luce saturante ad intensità crescente, e ottenendo informazioni sui segnali di fluorescenza minimi (F_0') e massimi (F_m') sotto irradianza attinica.

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

I valori di ETR possono essere convertiti nel tasso di evoluzione della produzione di O₂ assumendo che 4 (il minimo teorico) o 5 elettroni (il minimo misurato, equivalente a 10 fotoni assorbiti da entrambi i fotosistemi; Ley and Mauzerall, 1982) sono necessari per produrre una molecola di O₂ (Kromkamp et al., 2008).

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

$$P^B = PAR \cdot Y(II) \cdot a^* \cdot 0.5 \cdot \Phi_e \cdot PQ^{-1} \quad \text{Eq. 57}$$

dove Φ_e è il numero di separazioni di carica in PSII e PSI necessarie per produrre una molecola di ossigeno, Pq è il quoziente fotosintetico (Kromkamp and Forster, 2003) e il prodotto $PAR \cdot Y(II) \cdot a^* \cdot 0.5$ corrisponde a ETR. Per questo calcolo si assume che per produrre una molecola di ossigeno sono necessari 10 fotoni ($\Phi_e=0.1$), mentre il valore PQ si assume pari a 1.1 (Williams and Robertson, 1991). In questa campagna di misura, i valori di a^* sono stati determinati e pertanto possono essere utilizzati al posto del valore fisso posto pari a 0.84.

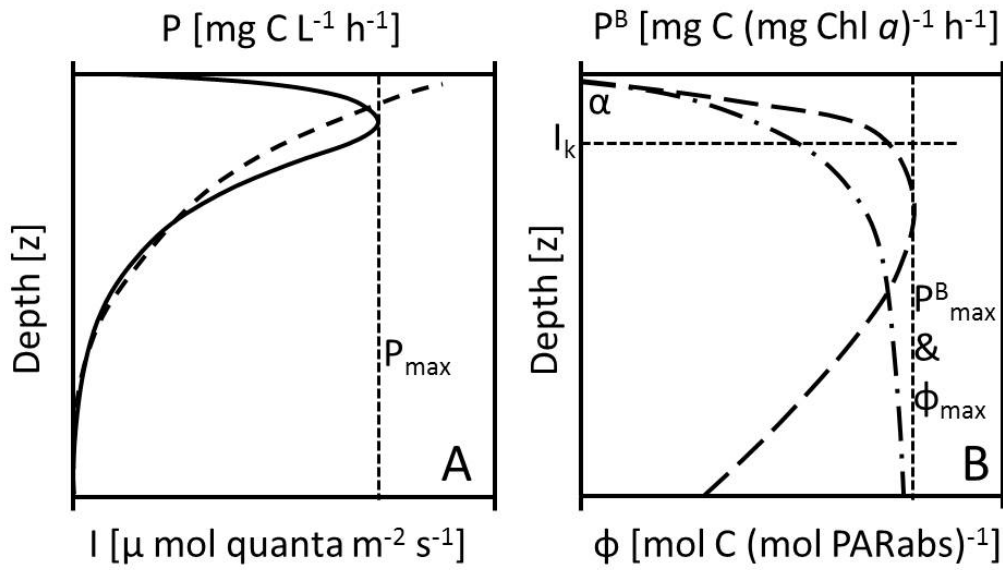


Figura 58 – A sinistra, profili di produttività (linea continua) e dell'attenuazione della luce con la profondità (linea tratteggiata); a destra, profilo della produttività normalizzata rispetto al contenuto di clorofilla *a* (linea tratteggiata) e normalizzata rispetto all'intensità di luce (linea con tratto e punto).

Una stima della produzione primaria oraria nella colonna d'acqua può essere calcolata non appena saranno disponibili tutte le misure necessarie. Utilizzando il coefficiente di attenuazione verticale (K_d) per determinare il campo di luce subacqueo, i parametri della curva fotosintesi irradianza determinati dalle misure di fluorescenza, la concentrazione di clorofilla *a* e la media oraria dell'irradianza PAR incidente, la stima di P ad ogni profondità z potrà essere ottenuta da:

$$P_z = [Chl a] \cdot P_{max}^B \cdot \left[1 - e^{\left(\frac{PAR_z \cdot \alpha^B}{P_{max}^B} \right)} \right] \cdot e^{\left(\frac{PAR_z \cdot \beta}{P_{max}^B} \right)} \quad \text{Eq. 58}$$

Dal momento che i valori di clorofilla *a* in questo studio sono disponibili solo in superficie, ad eccezione del 26/05/2017, la produzione primaria può essere determinata utilizzando il modello di Morel e Berthon (1989) che ne ricostruisce il profilo all'interno della zona eufotica (Figura 59).

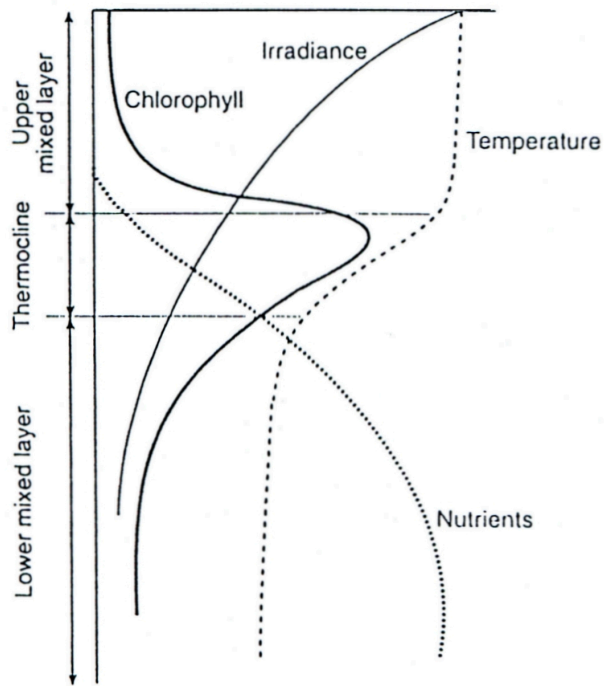


Figura 59 – Esempio dei profili di clorofilla, irradianza, temperatura e nutrienti all'interno della zona eufotica.

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

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

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

6. RISULTATI PRELIMINARI DELLA CAMPAGNA PAMELA

6.1. MISURE DI IRRADIANZA PAR E CONDIZIONI ATMOSFERICHE

Durante la campagna PAMELA sono state effettuate misure di irradianza PAR presso la stazione di osservazione di Lampedusa con i sensori PAR Li-190 sn #101551 e #102974. I due sensori sono stati calibrati rispettivamente il 15/12/2015 e il 15/04/2016. Utilizzando la metodologia sviluppata in questo lavoro di tesi, le misure PAR sono state ricalibrate rispetto alle misure del radiometro MFRSR. La serie disponibile durante la campagna di misure ed utilizzabile per la stima della produzione primaria, è riportata in Figura 60.

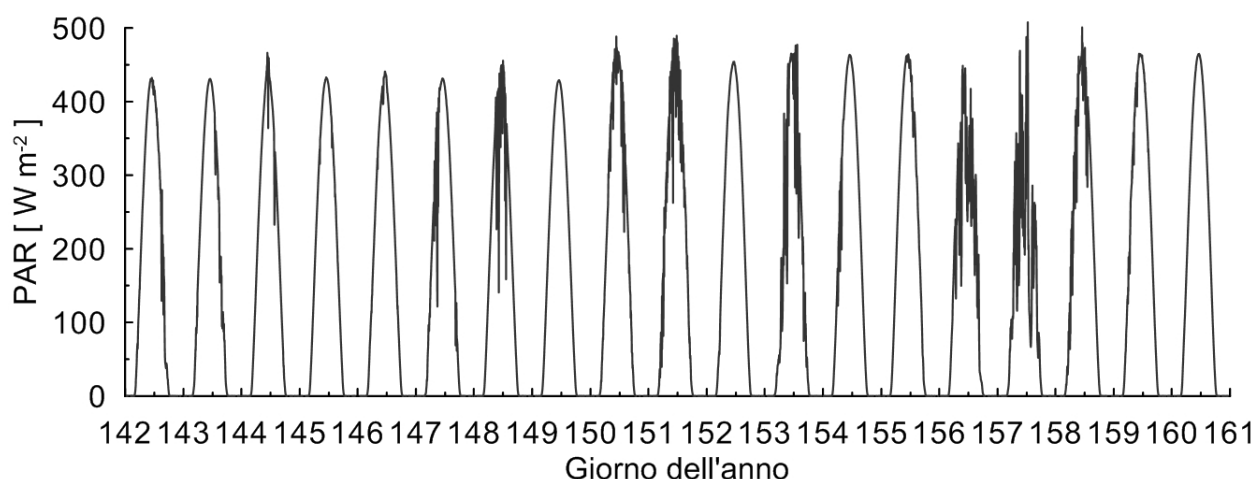


Figura 60 – Misure PAR durante la campagna di misure dal 22/05/2017 al 10/06/2017 (medie ogni 5 minuti).

Alcuni giorni presentano condizioni di cielo sereno, come il 29 maggio (giorno 149) ed il 1° giugno (giorno 152). A causa di un problema al software di acquisizione, le misure utili per la determinazione dello spessore ottico degli aerosol nel visibile e dell'esponente di Ångström non sono disponibili dal 30 maggio al 9 giugno. Le informazioni sono state così recuperate utilizzando i dati AERONET provenienti dalla vicina stazione di Gozo (36.03°N, 14.265°E; Malta). AERONET (AErosol RObotic NETwork) è una rete di misure a terra che utilizza fotometri solari Cimel per la misura delle proprietà ottiche degli aerosol atmosferici. La rete comprende siti di misura distribuiti in tutto il mondo e la stazione di Osservazioni Climatiche di Lampedusa ne fa parte dal 2000. I dati prodotti sono di livello 1.0 (comprendenti anche le nubi), 1.5 (selezionati per i giorni di cielo sereno) e 2.0 (selezionati per i giorni di cielo sereno e sottoposti ad un controllo di qualità). I dati di Malta utilizzati sono di livello 1.5 e i valori di spessore ottico a 500 nm sono riportati affiancati ai valori determinati a Lampedusa in Figura 61.

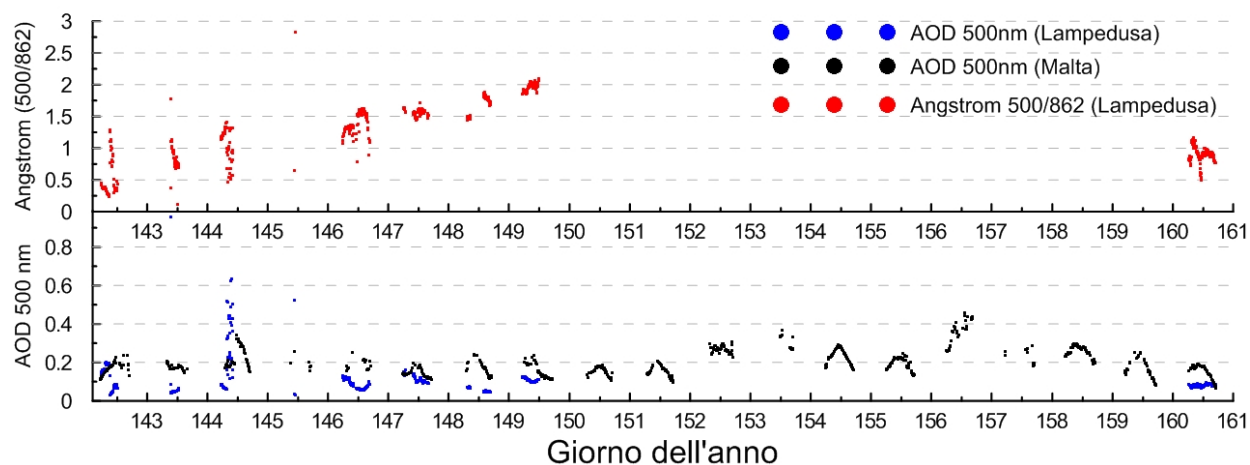


Figura 61 – Proprietà ottiche degli aerosol durante la campagna PAMELA: i puntini blu rappresentano lo spessore ottico degli aerosol a 500 nm presso il sito di Lampedusa, i puntini neri i valori dello spessore ottico degli aerosol a 500 nm a Malta (dati AERONET), i puntini rossi sono i valori dell'esponente di Ångström (500/862) a Lampedusa.

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

Figura 62.

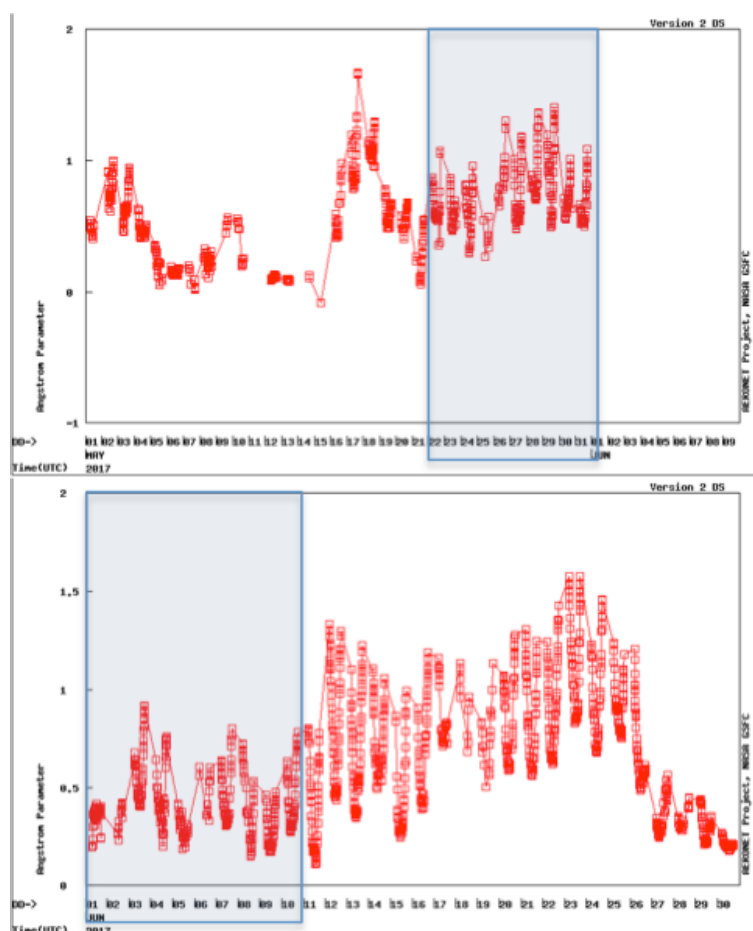


Figura 62 – Andamento dei valori dell'esponente di Ångström presso il sito AERONET di Malta (Gozo, 36°02'02"N, 14°15'54"E) durante il mese di maggio (in alto) e giugno (in basso). Nei riquadri azzurri sono evidenziati i giorni della campagna

Nel sito di Lampedusa invece, lo spessore ottico degli aerosol e l'esponente di Ångström, sono stati ricavati anche utilizzando le misure dei due fotometri solari Middleton a quattro canali, uno con campo di vista stretto (SP02-L; FOV=2.5°) e l'altro con campo di vista ampio (SP02; FOV=5°). I quattro canali sono centrati intorno alle lunghezze d'onda: 412, 500, 812, 862 nm (SP02-L) e 412, 500, 862 e 1020 nm (SP02). I parametri ottici determinati dal Laboratorio di Osservazione e Analisi della Terra e del Clima dell'ENEA, sono riportati in Figura 63.

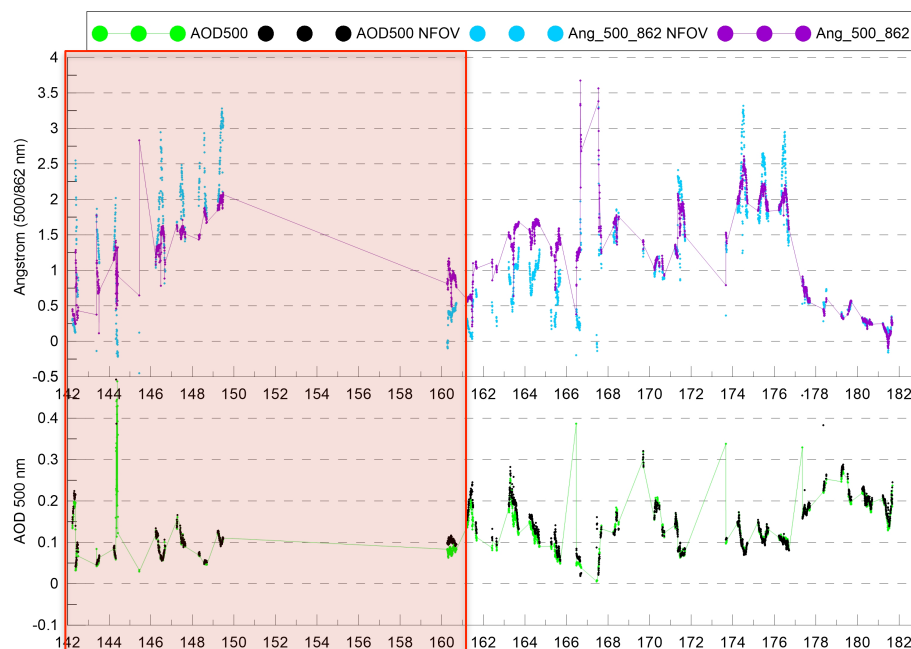


Figura 63 – Valori di spessore ottico degli aerosol a 500 nm determinati utilizzando i dati dei due Middleton SP02 e SP02-L con campi di vista diversi (in basso) e valori dell'esponente di Ångström utilizzando i canali centrati intorno a 500 e 862 nm (in alto). Nel rettangolo rosso sono compresi i giorni della campagna PAMELA.

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

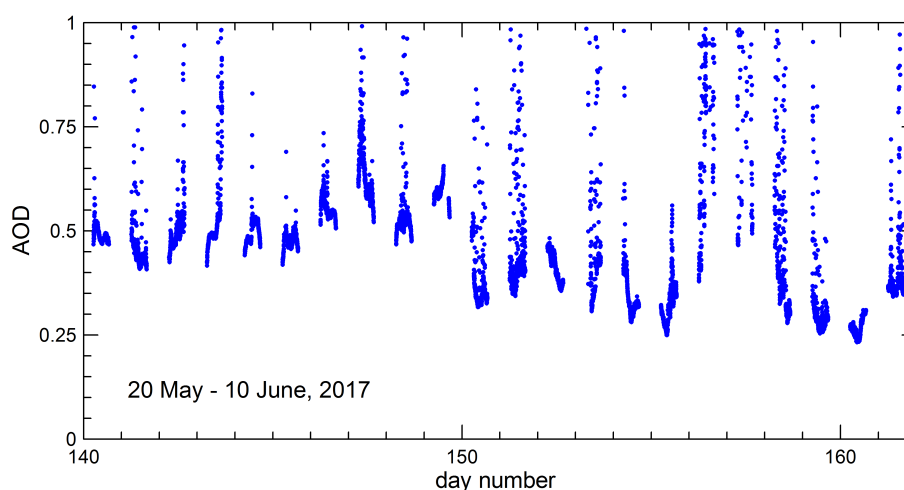


Figura 64 – Spessore ottico degli aerosol (AOD) a 331 nm a Lampedusa dal 20 maggio al 10 giugno. I dati relativi alle nubi (picchi di spessore ottico) non sono stati eliminati

Lo stesso ha acquisito con continuità durante la campagna e ci ha consentito di derivare lo spessore ottico degli aerosol utilizzando la banda centrata intorno alla lunghezza d'onda di 331 nm (Figura 64). I dati mostrano una limitata variabilità dello spessore ottico durante tutto il periodo della campagna.

Le informazioni relative alle condizioni meteorologiche durante la campagna di misure sono state ricavate dalla stazione meteo installata a Lampedusa e dai radiosondaggi effettuati dal 1° al 4 giugno, in concomitanza con il passaggio nei pressi della boa della nave oceanografica Minerva Uno e durante giornate in cui era atteso un evento di trasporto desertico. L'andamento dei valori di temperatura, umidità relativa, velocità e direzione del vento a terra, presso la Stazione di Osservazioni Climatiche, sono riportati in Figura 65.

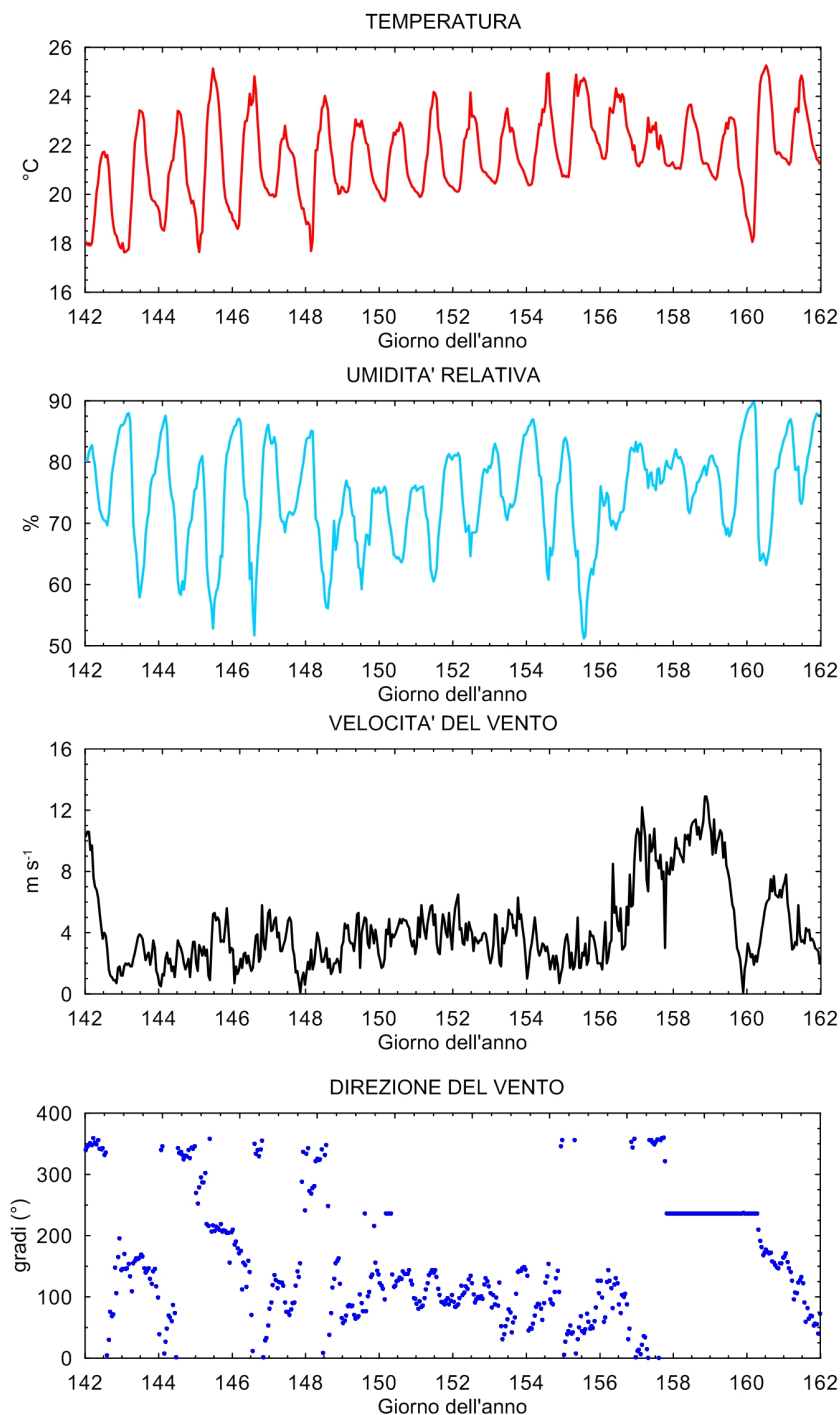
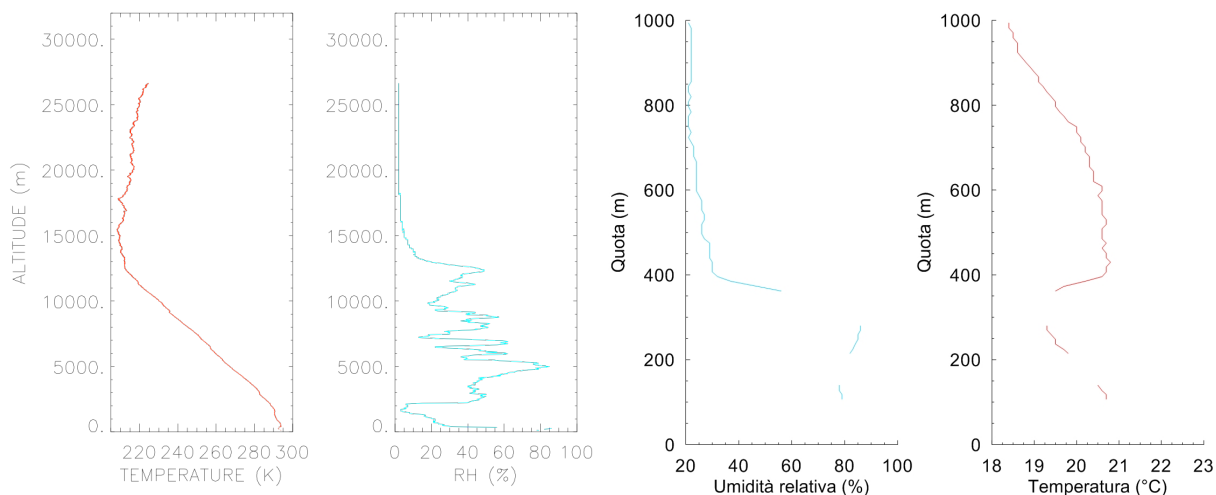


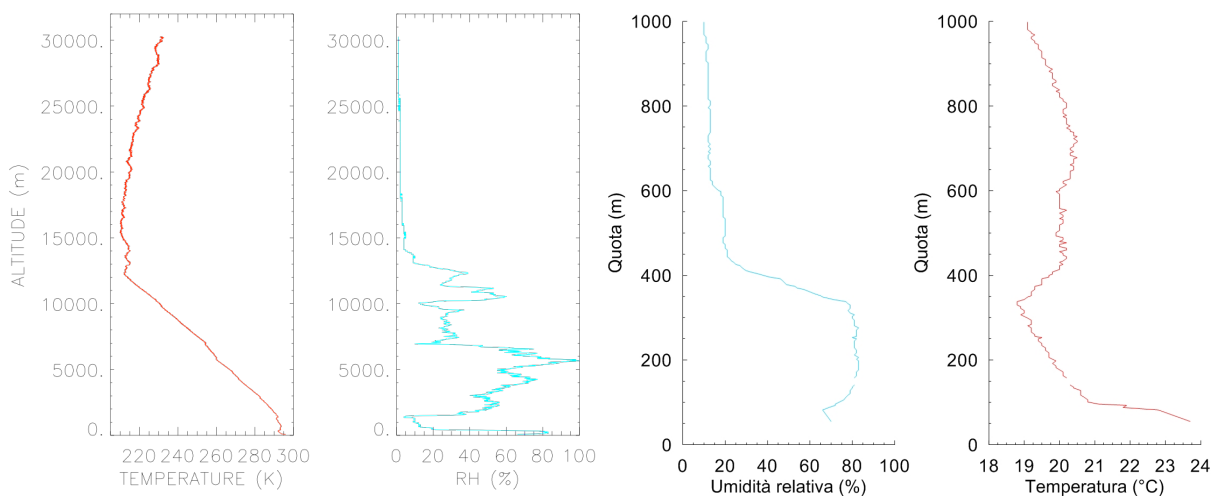
Figura 65 – Dati meteo durante la campagna di misure: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), umidità relativa (%), velocità del vento (m s^{-1}) e direzione del vento ($^{\circ}$). I valori costanti di direzione del vento tra i giorni 157 e 160 sono dovuti ad un problema strumentale.

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

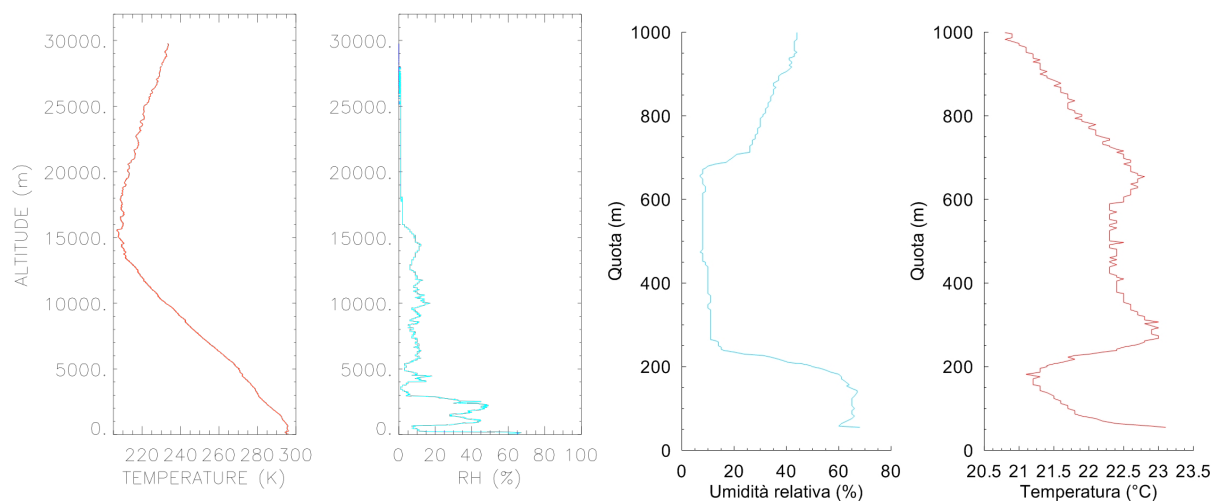
01/06/2017



02/06/2017



03/06/2017



04/06/2017

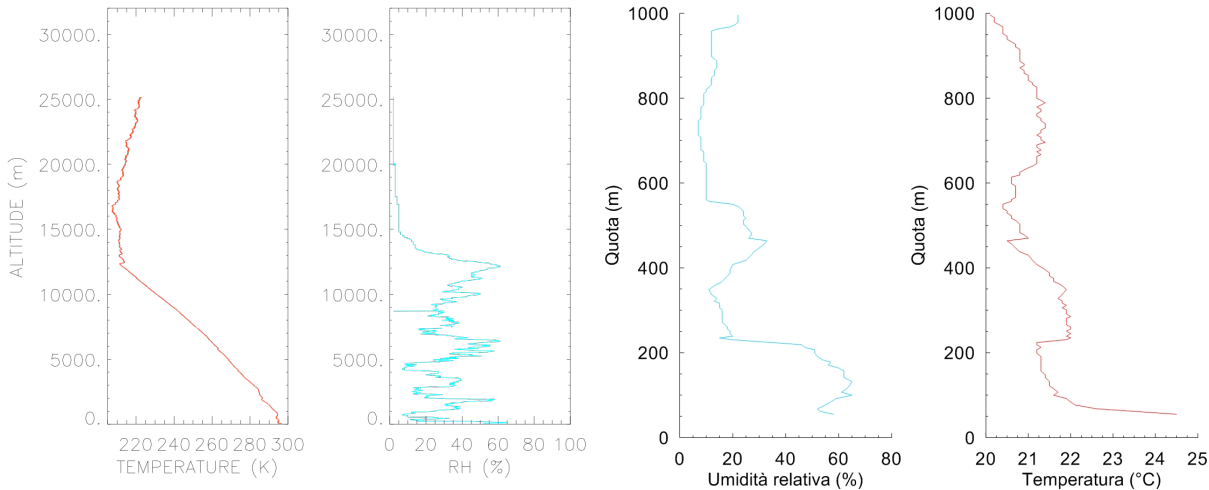


Figura 66 – Profili di temperatura ed umidità relativa durante l'ascesa del pallone per i radiosondaggi (a sinistra) e dettaglio di temperatura e umidità relativa per l'identificazione della quota di inversione e del PBL (a destra).

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

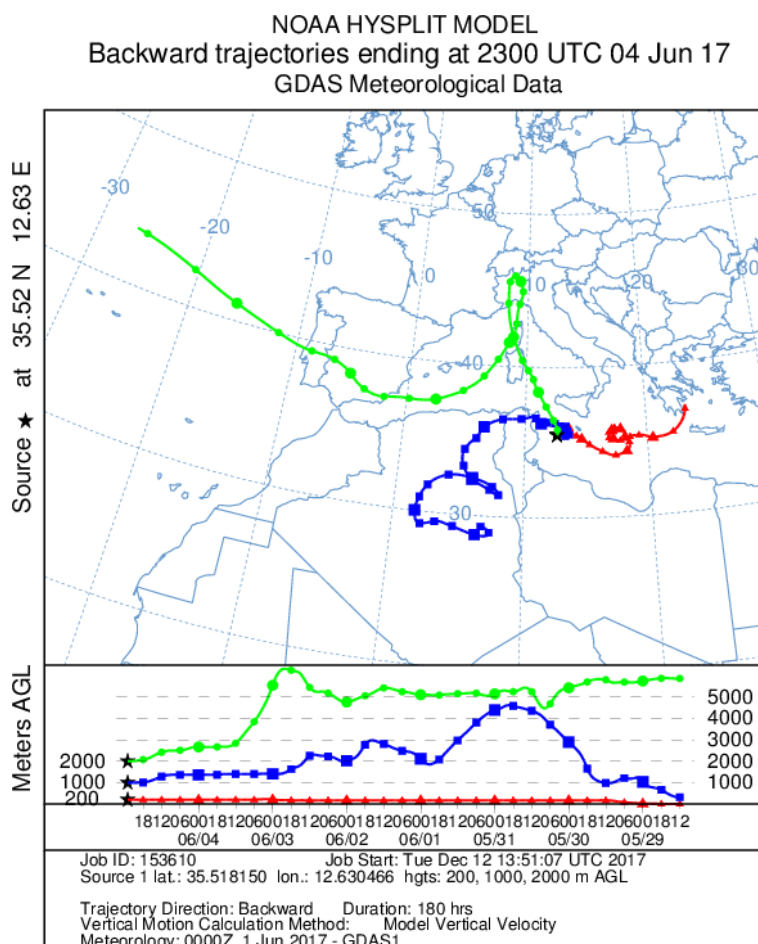


Figura 67 - Retrotraiettorie masse d'aria alle quote di 200, 1000 e 2000 m sopra la Stazione di Osservazione di Lampedusa (modello Hysplit) a partire dalle ore 23 del 04/06/2017.

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

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

$$I_{UV} = k_{er} \cdot \int_{250\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} \cdot s_{er}(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 59}$$

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

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

Le misure spettrofotometriche di ozono a Lampedusa sono effettuate abitualmente. Nella Figura 68 sono riportate le medie giornaliere di ozono sovrapposte ai massimi giornalieri di indice UV.

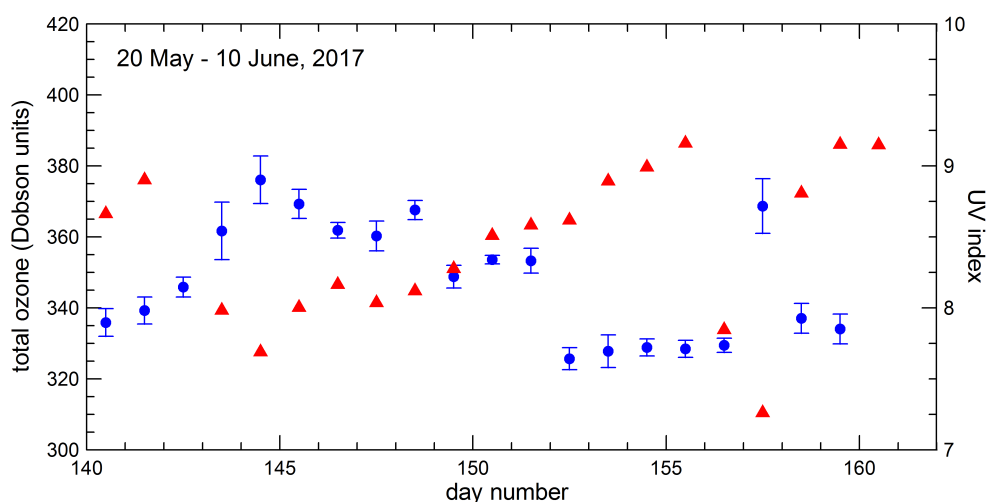


Figura 68 – Medie giornaliere e deviazione standard dell'ozono atmosferico (in blu) e valori massimi giornalieri dell'indice UV (in rosso).

In questo grafico possiamo osservare come all'aumentare dell'ozono, il valore massimo di indice UV tenda a diminuire, confermando l'importante ruolo nell'assorbimento della radiazione UV svolto da questo gas. Come discusso in precedenza, il popolamento fitoplanctonico nel Mediterraneo si distribuisce nella colonna d'acqua in funzione della quantità di radiazione solare presente in superficie. Uno degli aspetti da indagare utilizzando questi dati è l'esistenza di una relazione significativa tra alcuni parametri fitoplanctonici, determinati in questo lavoro di tesi, e le variazioni di ozono e indice UV in atmosfera.

6.2. PROFILI DI FLUSSO ATTINICO PAR IN MARE E ALL'INTERFACCIA ARIA-MARE

Durante la campagna PAMELA 2017 sono state effettuate, per la prima volta a Lampedusa, misure di flusso attinico PAR in mare utilizzando il sensore Li-193. La metodologia per l'acquisizione delle misure è stata perfezionata durante la campagna. Sono disponibili 9 giornate di misure, a causa delle condizioni meteo-marine che non sempre

hanno reso possibile l'uscita in mare, e l'acquisizione è avvenuta una volta con il sensore rivolto verso l'alto a misurare il flusso attinico diretto verso il basso e una volta con il sensore rivolto verso il basso a misurare il flusso attinico diretto verso l'alto.

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

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

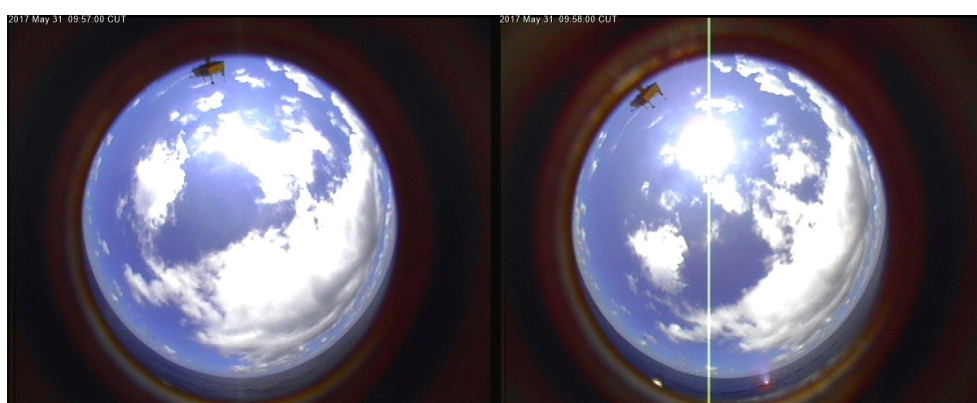


Figura 69 – Immagini Moonglow del 31/05/2017 alle ore 11:57 L.T. (a sinistra) e alle ore 11:58 L.T. (a destra).

Le due immagini in Figura 69 mostrano a sinistra una condizione in cui la nube copre completamente il sole, mentre a destra solo una parte (linea verticale luminosa). Questa tipologia di copertura nuvolosa è anche conosciuta come *scattered clouds*. Le misure del flusso attinico PAR sono state acquisite con un Datalogger CR1000 (Figura 70).

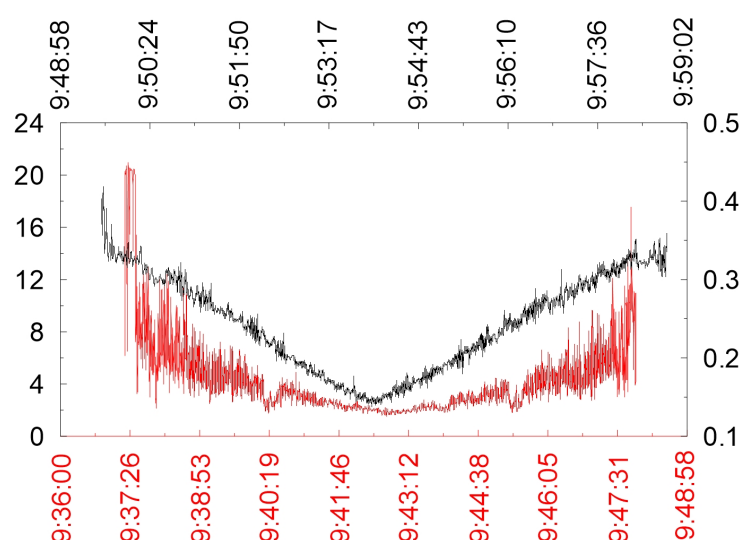
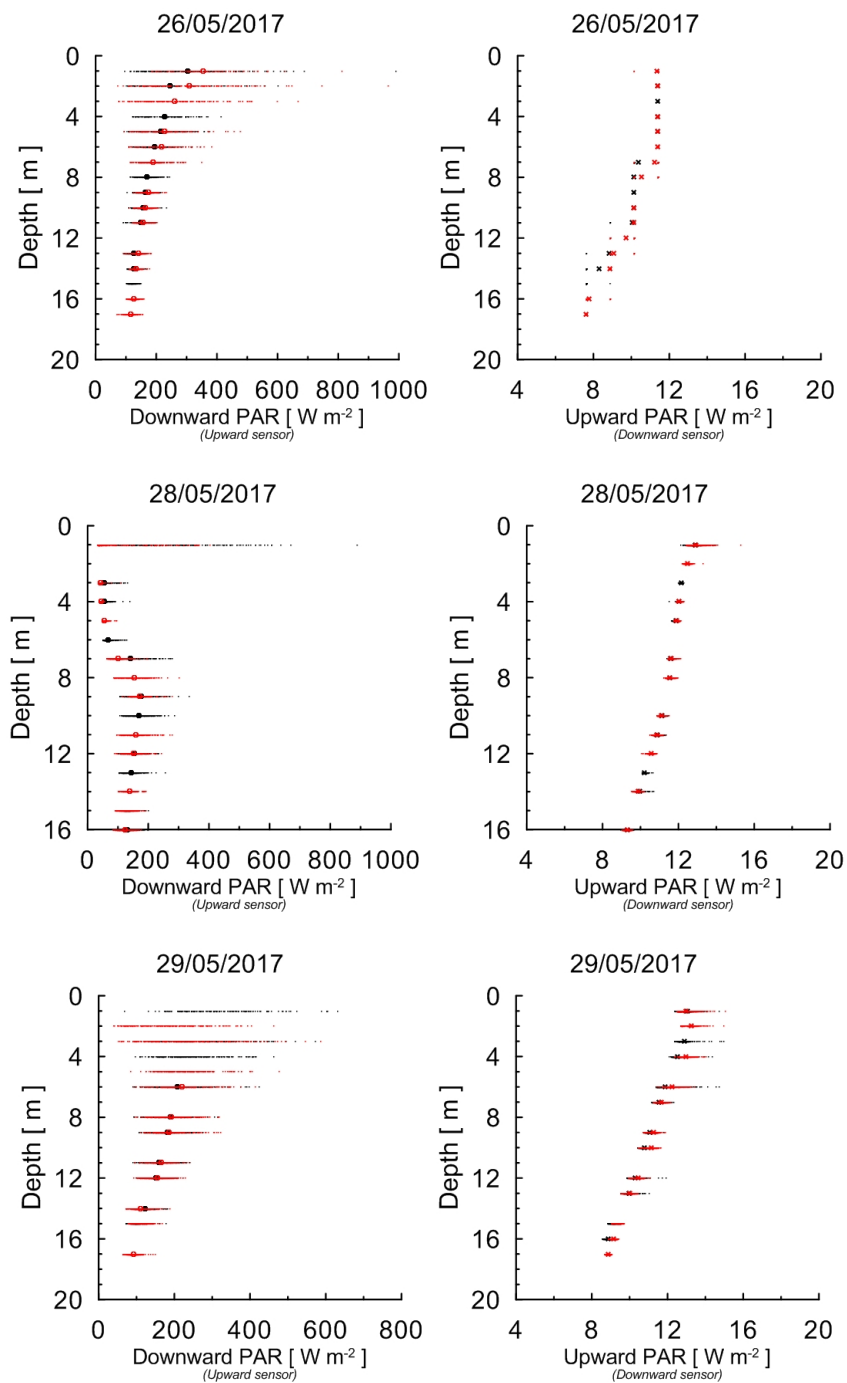
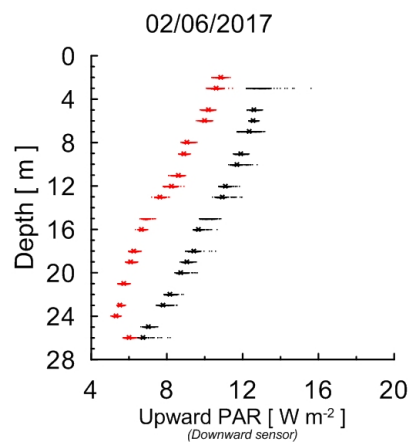
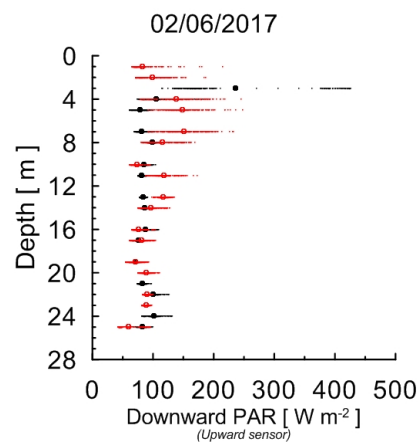
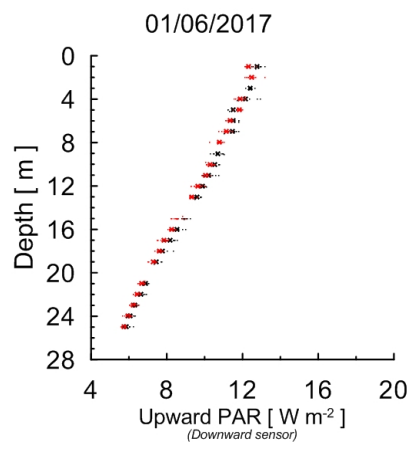
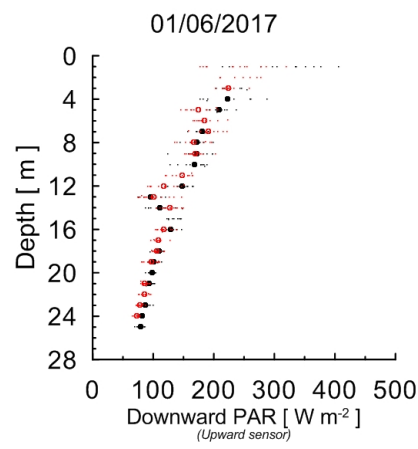
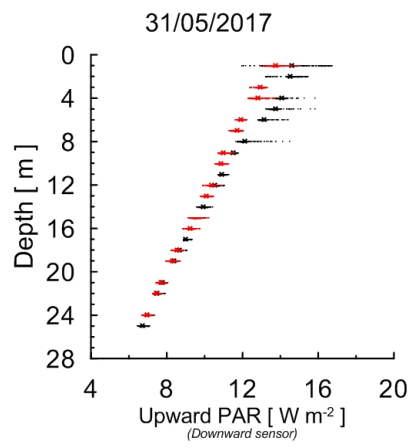
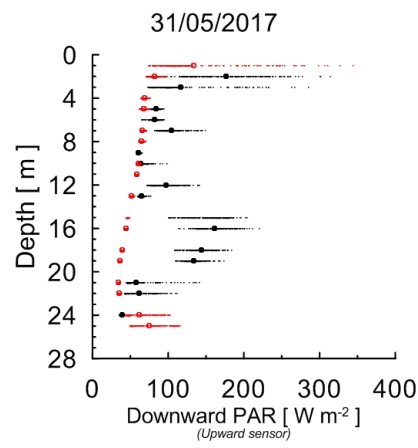
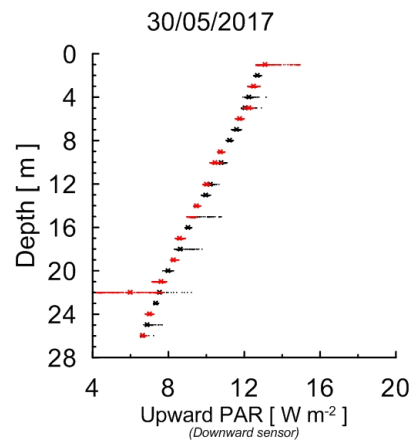
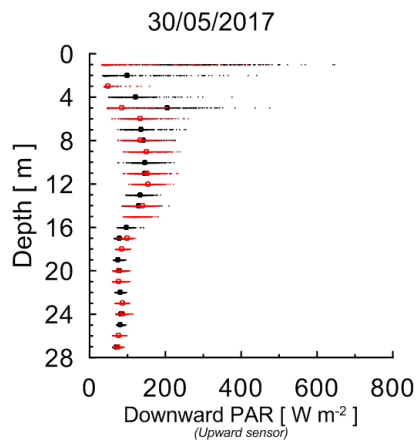


Figura 70 – Serie temporale delle misure di flusso attinico PAR del 01/06/2017. In rosso le misure acquisite con il sensore verso l'alto, in nero con il sensore verso il basso. L'unità di misura è in mV, la scala sull'asse delle ordinate a sinistra si riferisce alle misure con il sensore verso l'alto, quello a destra alle misure con il sensore verso il basso.

Le stesse sono state dapprima allineate con le diverse profondità registrate a intervalli temporali regolari e, successivamente, è stata applicata la costante di calibrazione riportata nel certificato dello strumento. Questa prima analisi ha portato ai risultati preliminari riassunti in Figura 71.





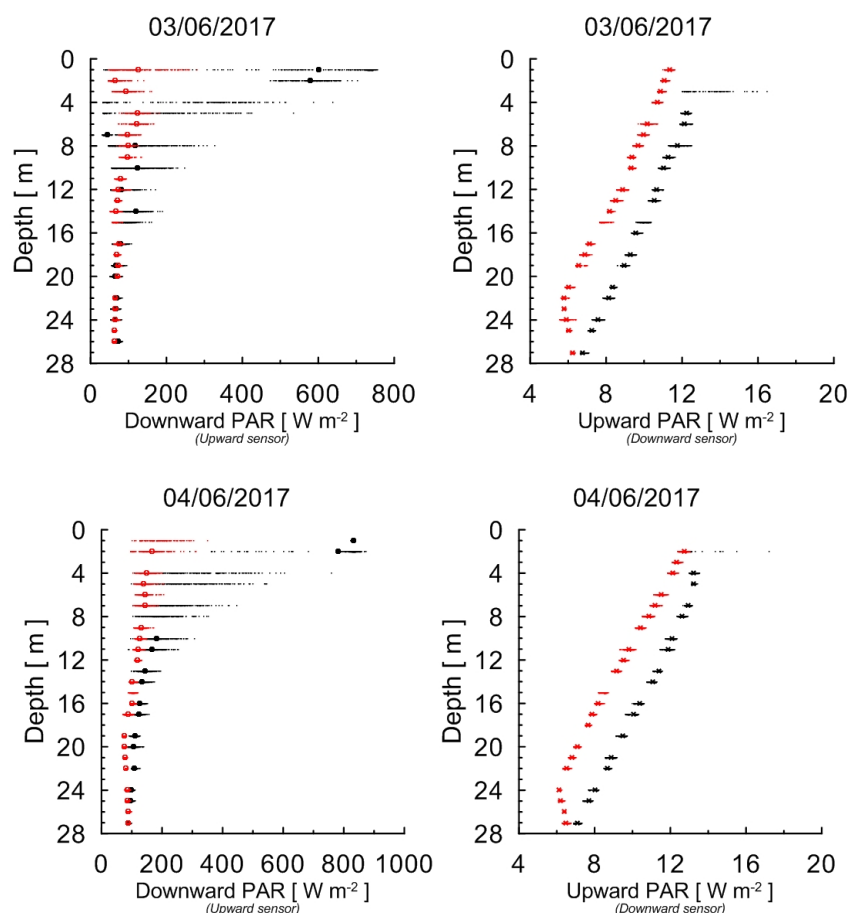


Figura 71 – Profili flusso attinico PAR subacqueo. In nero le misure effettuate durante la discesa del sensore, in rosso durante la risalita. I punti più grandi rappresentano i valori medi ad ogni profondità.

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

Il 31/05/2017, la presenza di *scattered clouds*, anziché produrre un'attenuazione della radiazione solare che raggiunge la superficie, ne provoca un aumento a causa di una pronunciata diffusione della luce che va a sommarsi alla radiazione diretta. Nel campo marino subacqueo, questa maggiore quantità di luce è visibile soprattutto misurando il flusso attinico diretto verso l'alto, mentre quando il sensore è rivolto verso l'alto a misurare il flusso attinico discendente, il profilo è più complesso (Figura 71).

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

Utilizzando una funzione di fit esponenziale, in accordo con l'equazione 43, è possibile determinare il coefficiente di attenuazione dell'irradianza scalare nella colonna d'acqua. Il coefficiente di attenuazione dell'irradianza scalare così determinato, può essere ragionevolmente utilizzato per determinare la profondità della zona eufotica, utile per la successiva stima della produzione primaria. A tale scopo sono stati selezionati soltanto i profili ottenuti in condizioni di cielo sereno. I risultati preliminari sono riportati nella Tabella 21.

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

Tabella 21 – Coefficiente di attenuazione, k [m^{-1}], irradianza scalare in superficie, E_0 [$W\ m^{-2}$], coefficiente di correlazione della funzione di fit esponenziale, r^2 , RMSD [m^{-1}] e profondità della zona eufotica, z_{eu} [m] dei profili di irradianza scalare PAR subacquea selezionati durante la discesa o la risalita dello strumento.

Si può osservare che c'è una tendenza alla progressiva riduzione dei valori dei coefficienti di attenuazione ed un conseguente maggiore approfondimento della zona eufotica. Per tale motivo, applicando una funzione di fit lineare di k rispetto al tempo, sono stati ricavati i coefficienti di attenuazione anche per i giorni in cui non sono direttamente disponibili con la relativa profondità della zona eufotica (Tabella 22)

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

Tabella 22- tabella con i coefficienti di attenuazione e la profondità della zona eufotica ricostruita.

Considerando la differenza contenuta fra k_0 e k_d , i valori ottenuti sono in linea con i risultati dello studio di Mignot et al. (2014) nel Mediterraneo Nord Occidentale, con una tendenza alla diminuzione tra la fine di maggio e l'inizio di giugno. In una fase successiva, sarà possibile un confronto con le misure di irradianza PAR subacquea provenienti dalla nave oceanografica Minerva Uno, consentendoci studi più approfonditi.

Una prima indicazione proveniente dalle misure satellitari Sentinel 2, riguarda la profondità dello strato mescolato derivato dai profili di temperatura, salinità, densità ed ossigeno disciolto (Figura 72).

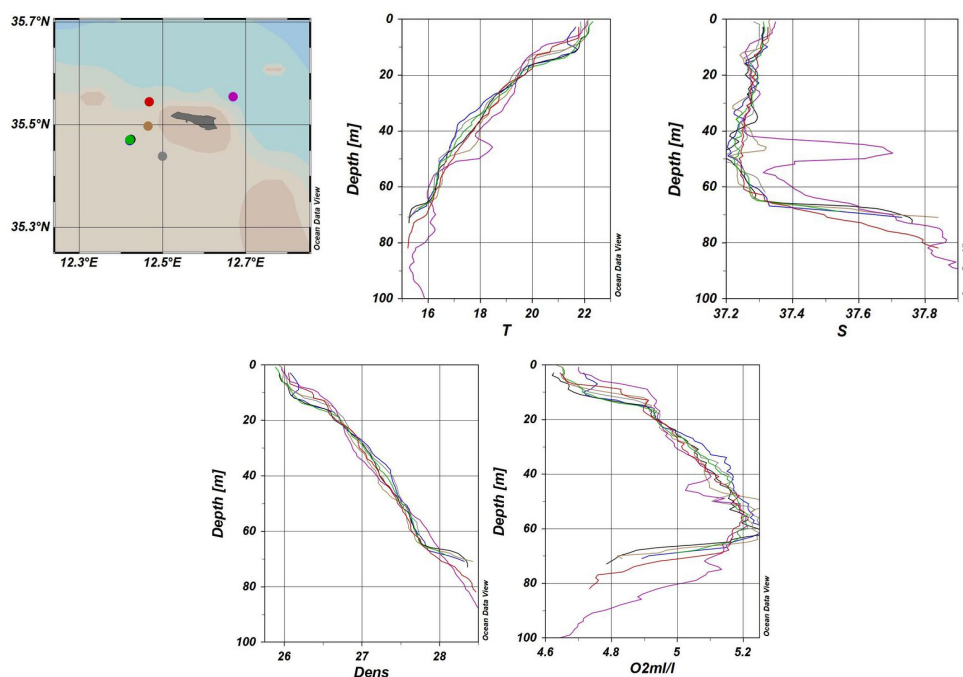


Figura 72 – Profili di temperatura (T), salinità (S), densità ($Dens$) e ossigeno disciolto (O_2) derivati dalle misure satellitari Sentinel 2 in alcuni punti intorno all'isola di Lampedusa individuati sulla cartina in alto a sinistra. Il colore del punto di misura corrisponde al colore del profilo nei diversi grafici. La posizione della boa è identificata dal punto arancione.

Le misure effettuate all'interfaccia acqua-aria risentono degli effetti meteo-marini sopra descritti. A titolo di esempio, si riportano in figura 72bis alcuni dati della boa: la differenza tra la temperatura del mare misurata ad 1 e 2 metri di profondità, e l'intensità del vento tra Aprile e Agosto 2017. Appare evidente l'effetto del vento sulla stratificazione delle acque superficiali.

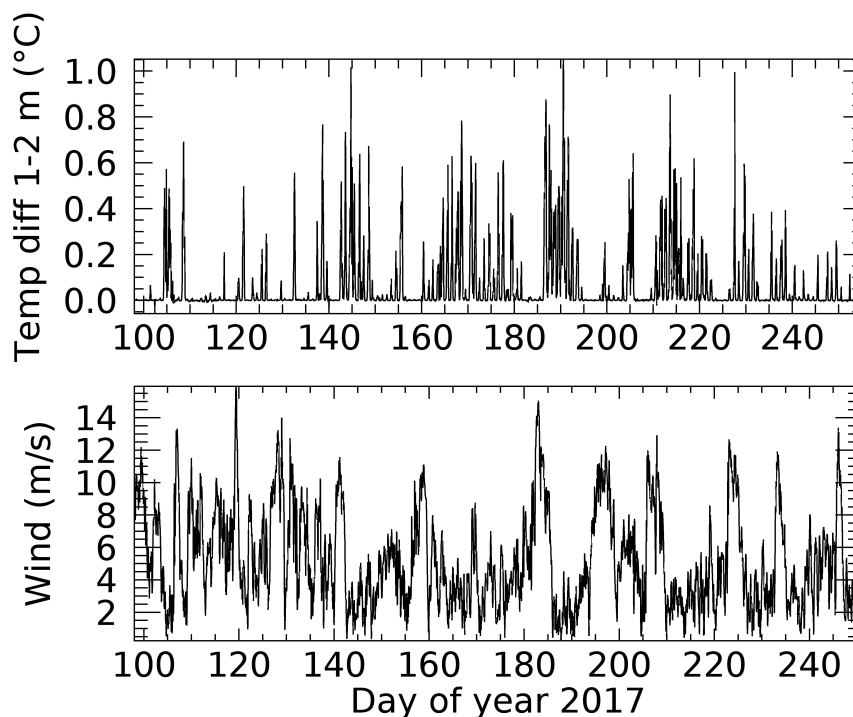


Figura 72bis - Grafico in alto: differenza tra la temperatura del mare misurata ad 1 e 2 metri di profondità alla boa oceanografica di Lampedusa. Grafico in basso: l'intensità del vento misurata dalla stazione meteorologica della boa. Il periodo di misura è compreso tra Aprile e Agosto 2017

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

6.3. RISULTATI PRELIMINARI DALLE ANALISI DEI CAMPIONI CHIMICI

I risultati delle analisi giornaliere del PM10 e delle PTS campionati durante la campagna sono disponibili e sono riportati in Figura 73 insieme al Fe presente in acqua di mare, determinato secondo quanto descritto nel paragrafo 6.3.4.2.

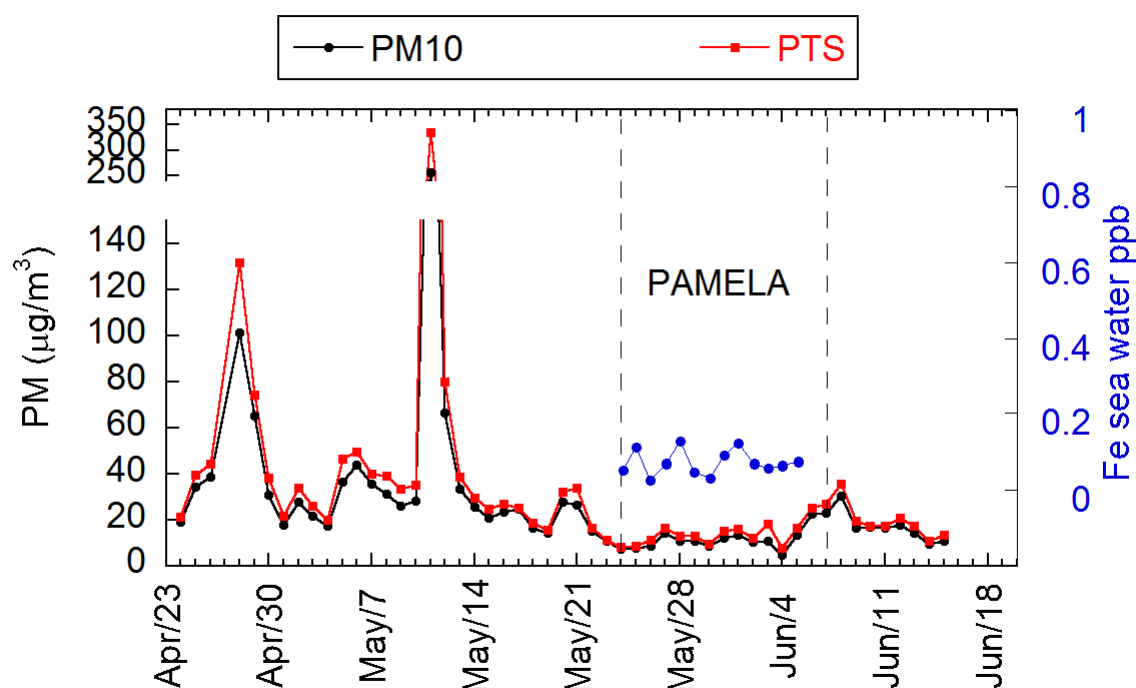


Figura 73 – Concentrazioni del PM10 (in nero) e del PTS (in rosso) a Lampedusa, sovrapposte alle concentrazioni del Fe campionato presso la boa oceanografica (in blu).

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

Gli aerosol atmosferici contenenti zolfo, possono svolgere inoltre la funzione di nuclei condensazione per la formazione delle nubi (Figura 74).

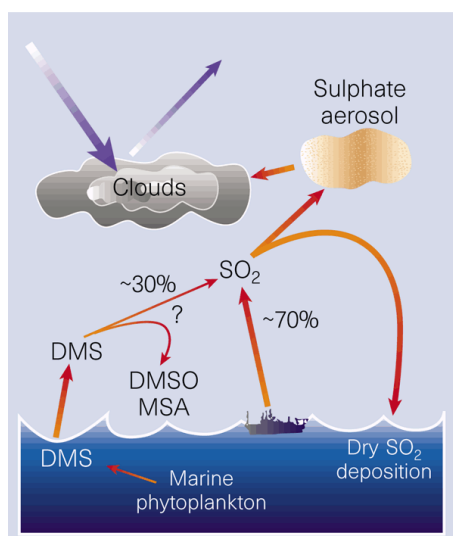


Figura 74 – Schema del ciclo del dimetil solfuro (DMS)

L'andamento della concentrazione di MSA a Lampedusa per il periodo compreso tra il 24 aprile e il 15 giugno 2017, insieme a quella del PM10, è riportata in Figura 75.

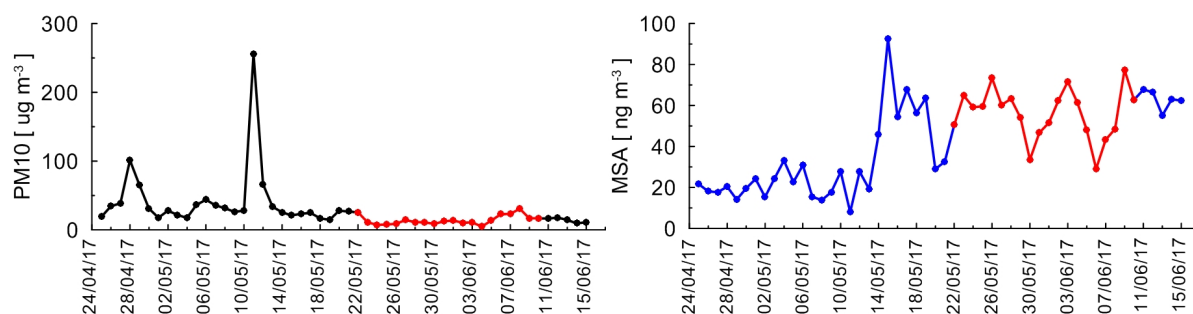


Figura 75 – Serie temporale della concentrazione di PM10 e di MSA. In rosso sono evidenziati i campioni relativi al periodo della campagna di misure PAMELA 2017.

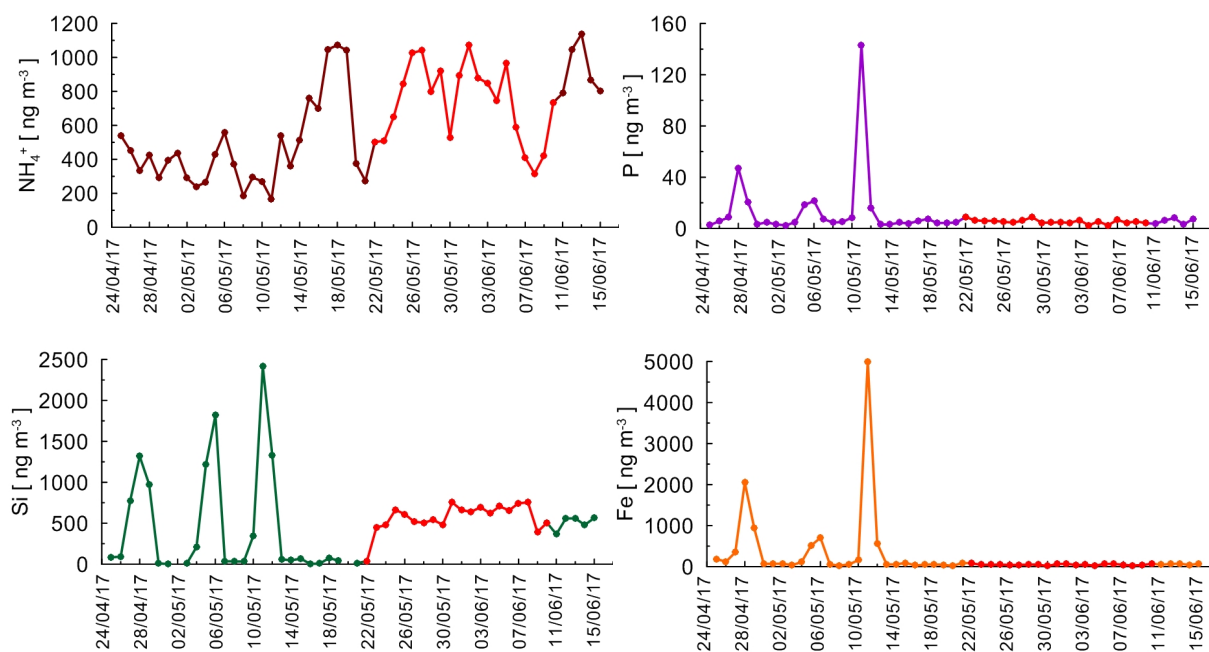


Figura 76 - Serie temporale della concentrazione di NH₄⁺, P, Si e Fe. In rosso sono evidenziati i campioni relativi al periodo della campagna di misure.

L'andamento della concentrazione dello ione ammonio, del fosforo, del silicio e del ferro sono invece in Figura 76. Quello che emerge da questi grafici è che nel periodo precedente la campagna di misure, si è verificato probabilmente un evento intenso di deposizione desertica, intorno al 10 maggio, con un picco di elementi crostali quali Si e Fe. Un maggiore dettaglio sui giorni della campagna PAMELA 2017, è riportato in Figura 77 per il PM10 e l'acido metansolfonico e in Figura 78 per gli altri elementi.

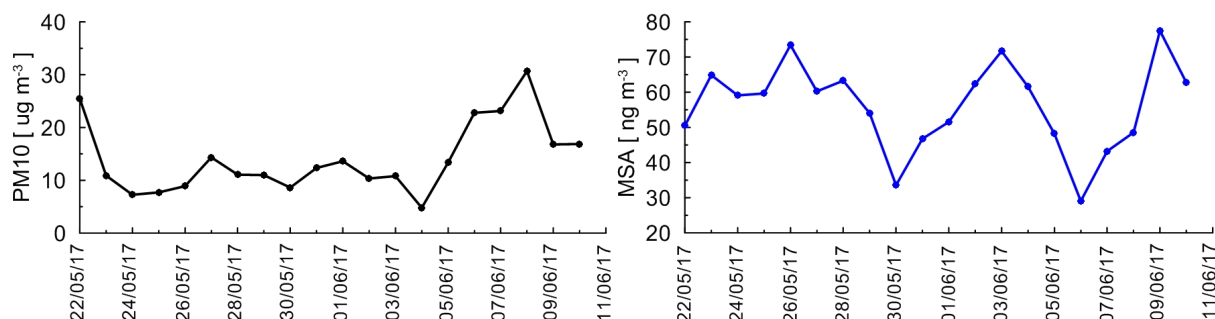


Figura 77 - Serie temporale della concentrazione di PM10 e di MSA durante la campagna di misure.

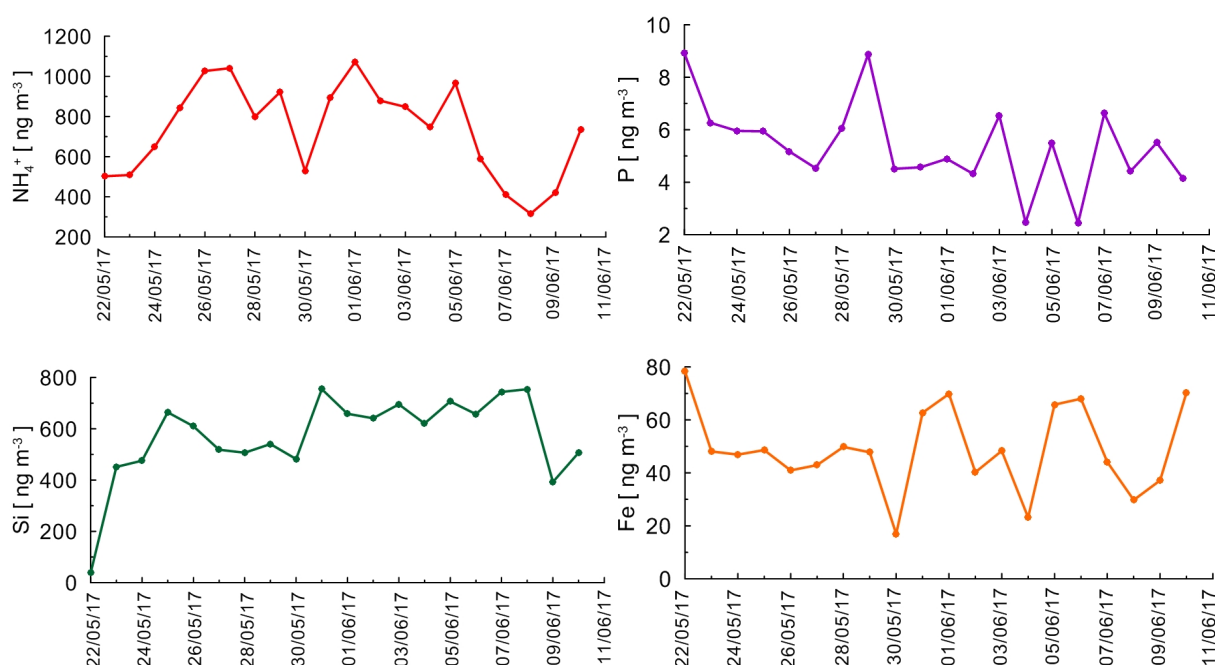


Figura 78 - Serie temporale della concentrazione di NH_4^+ , P, Si e Fe in atmosfera durante la campagna di misure.

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

Le analisi sui campioni prelevati in mare hanno riguardato essenzialmente i metalli. I risultati delle analisi, confrontate con le quantità rilevate in atmosfera, sono riportate in Figura 79.

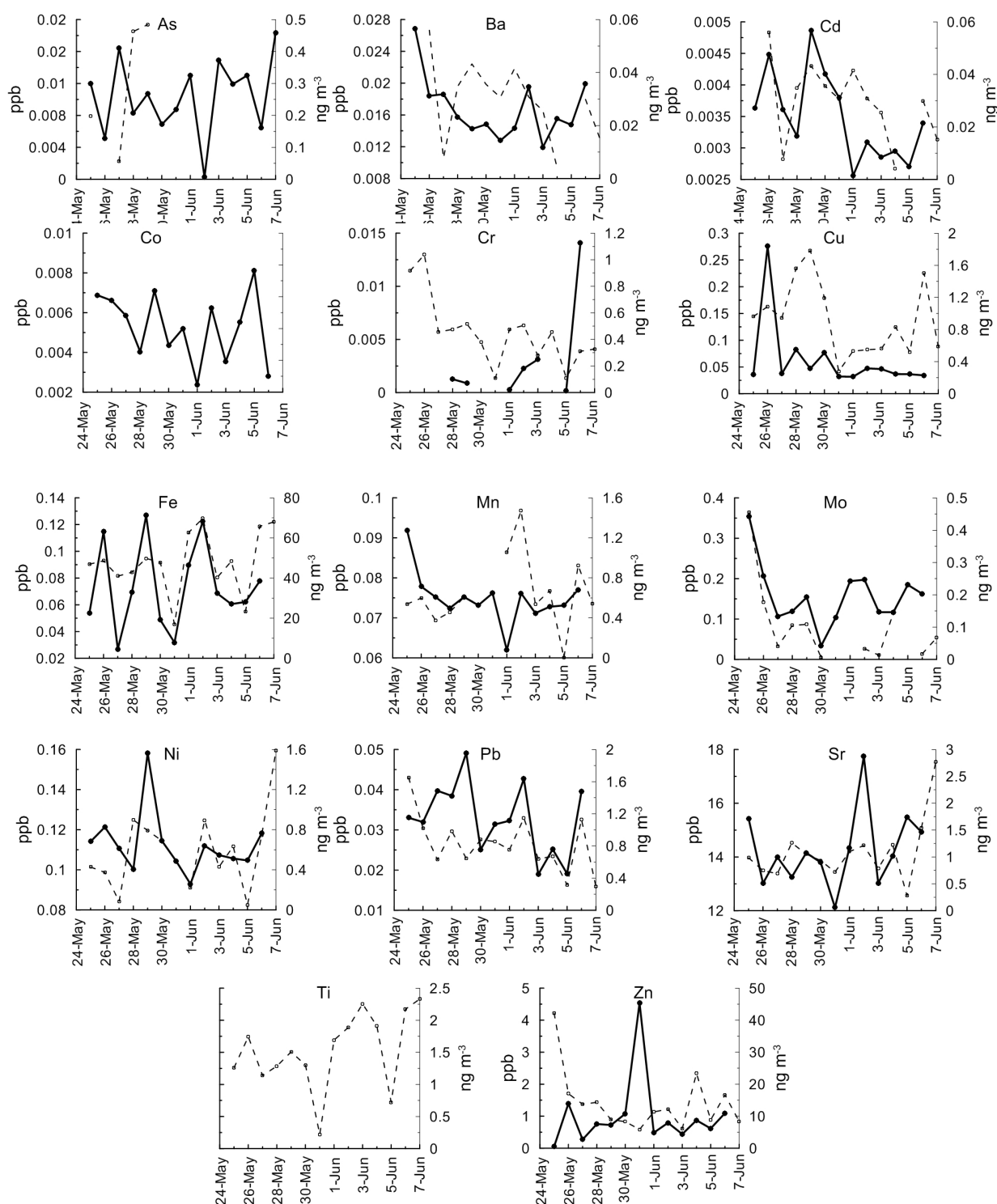


Figura 79 – Confronto delle concentrazioni dei diversi metalli in atmosfera (linea tratteggiata) espresse in ng m^{-3} e nei campioni di acqua di mare prelevati presso la boa (linea continua) espresse in ppb.

Alcuni elementi presenti in mare, tra cui il Fe, il Mo, il Pb, lo Sr e lo Zn hanno andamenti coerenti con quelli presenti in atmosfera e campionati nel PM10. Tuttavia, i dati di PM non sono necessariamente rappresentativi di quelli relativi al particolato che si depone alla superficie. Un contributo per una migliore comprensione di questi dati ed una maggiore integrazione e confronto le variabili biologiche, potrebbe venire dalle analisi ancora in corso delle deposizioni, ovvero di quelle particelle campionate per gravità, aventi una risoluzione temporale di 2 giorni.

6.4. RISULTATI PRELIMINARI DALLE ANALISI DEI CAMPIONI BIOLOGICI

Dalle diverse analisi realizzate dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze, secondo le metodologie descritte nel capitolo 6, un parametro importante per la caratterizzazione delle proprietà del fitoplancton è, come spiegato, il coefficiente di assorbimento del fitoplancton alle diverse lunghezze d'onda, con cui è possibile calcolare il coefficiente di assorbimento specifico a^* . I risultati dell'analisi sono riportati in Figura 80, dove è evidente il picco massimo di assorbimento intorno a 435 nm ed un secondo picco minore intorno a 670 nm.

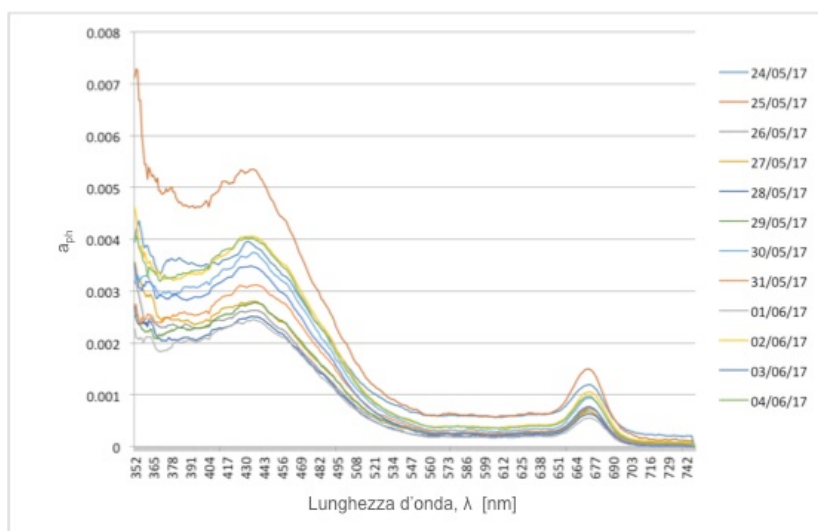


Figura 80 – Spettro di assorbimento dei pigmenti fitoplanctonici presso la boa.

Utilizzando il valore mediato su tutte le lunghezze d'onda e rapportato ai valori di concentrazione di clorofilla a , otteniamo il coefficiente di assorbimento specifico a^* (Figura 81)

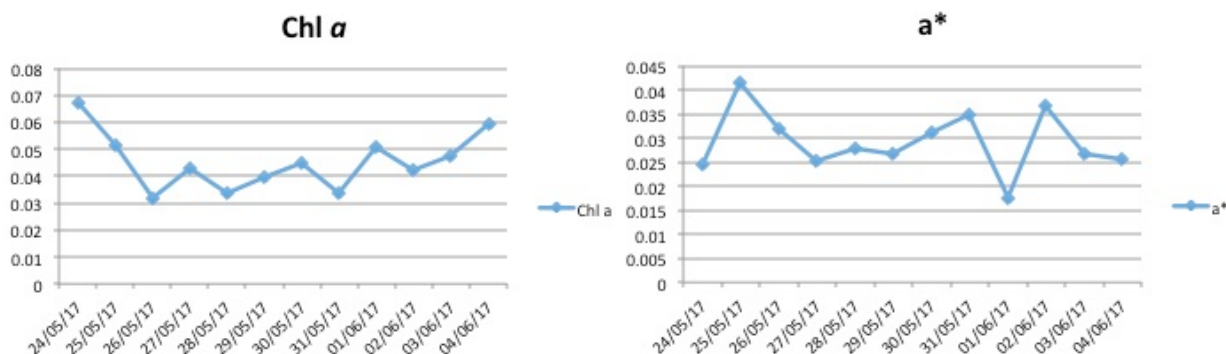


Figura 81 – A sinistra concentrazione della clorofilla a [mg m^{-3}] in superficie, a destra i valori del coefficiente specifico di assorbimento, a^* [$\text{m}^2 \text{ g chl } a^{-1}$] presso la boa.

L'analisi dei pigmenti fotosintetici ci consente di avere un quadro più chiaro sul tipo di popolamento fitoplanctonico presente. La distribuzione pigmentaria è riportata nella Figura 82. I pigmenti maggiormente presenti sono: la clorofilla b (Chl b ; 24,6 %), la zeaxantina (Zeax; 25,5%), la 19'Hexanoiloxifucoxantina (Hex; 15,1%), la Peridininina (Perid; 11,5%) e la Divinil-clorofilla a (Div-Chl a ; 10,3%). Gli altri pigmenti sono presenti in quantità inferiori al 10%. Secondo la chemotassonomia proposta da Wright e Jeffrey (2006), questi pigmenti sono rispettivamente indici della biomassa di Chlorophyceae, Prasinophyceae ed Euglenophyta (Chl b), Cyanophyta ed in basse concentrazioni anche di altri gruppi (Zeax), Haptophyta e Dinophyta (Hex), Dinophyta (Perid), Prochlorophyta (Div-Chl a).

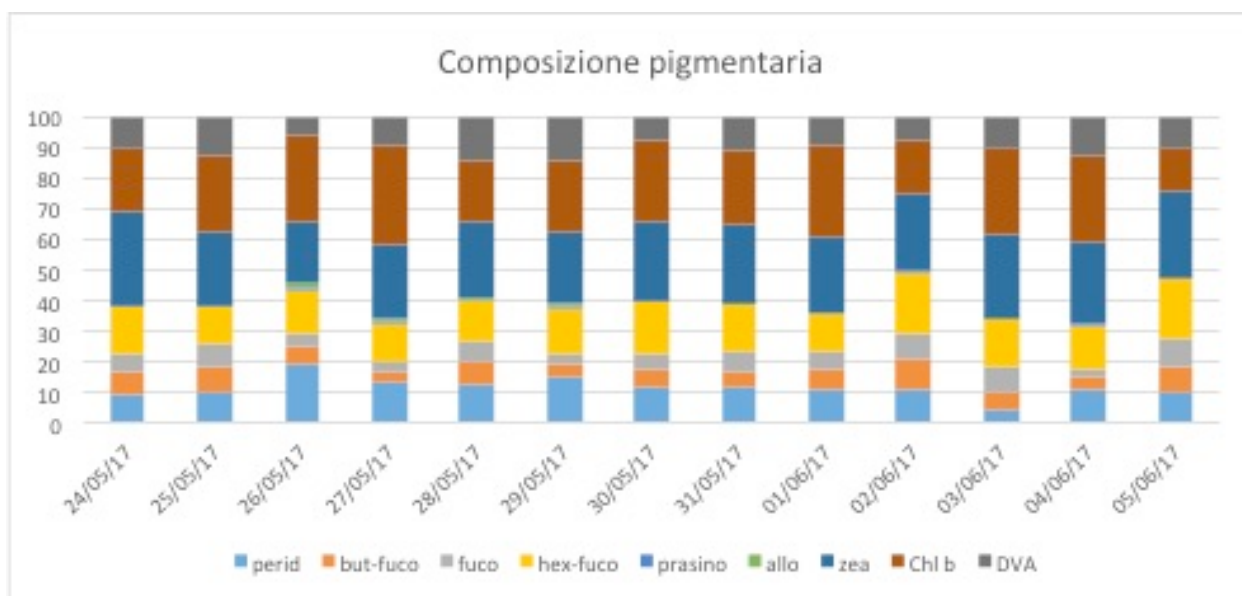


Figura 82 – Composizione pigmentaria nei campioni di acqua superficiali presso la boa.

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

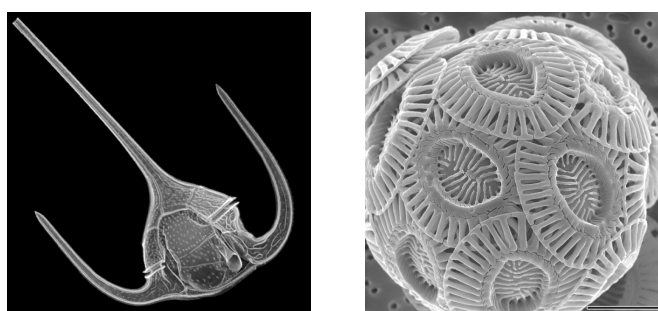


Figura 83 – A sinistra un esempio di dinoflagellato, a destra un coccolitoforide.

Infine l'analisi dei nutrienti principali, nitriti e nitrati, silicati e fosfati, sono riassunte in Figura 84. Il rapporto N:P, considerando la somma di nitriti e nitrati, durante la campagna di misure è mediamente pari a 14, non molto distante dal rapporto ottimale, con oscillazioni giornaliere anche molto marcate.

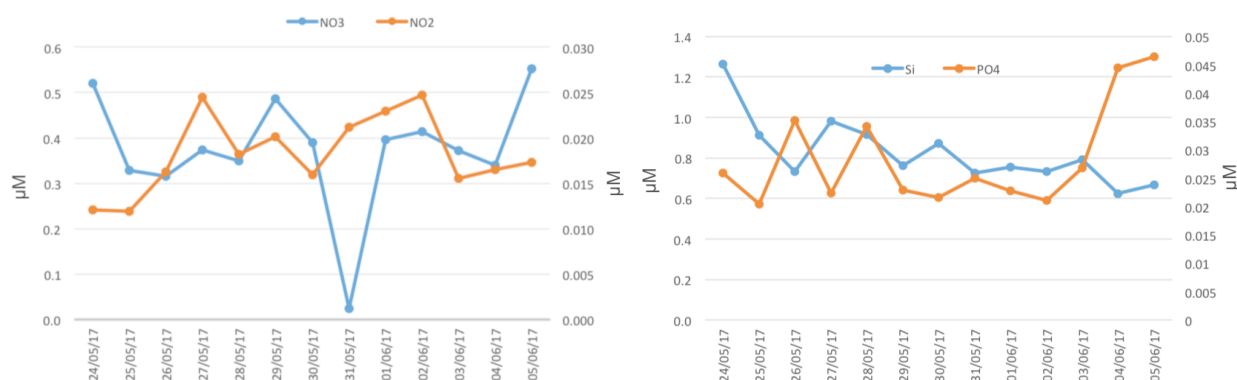


Figura 84 – A sinistra, nitriti e nitrati durante la campagna di misure, a destra, silicati e fosfati.

I risultati ottenuti mostrano una quantità di nutrienti molto bassa, ma in generale in linea con quanto riportato nello studio ad ampia scala da D'Alcalà et al. (2003; Figura 85).

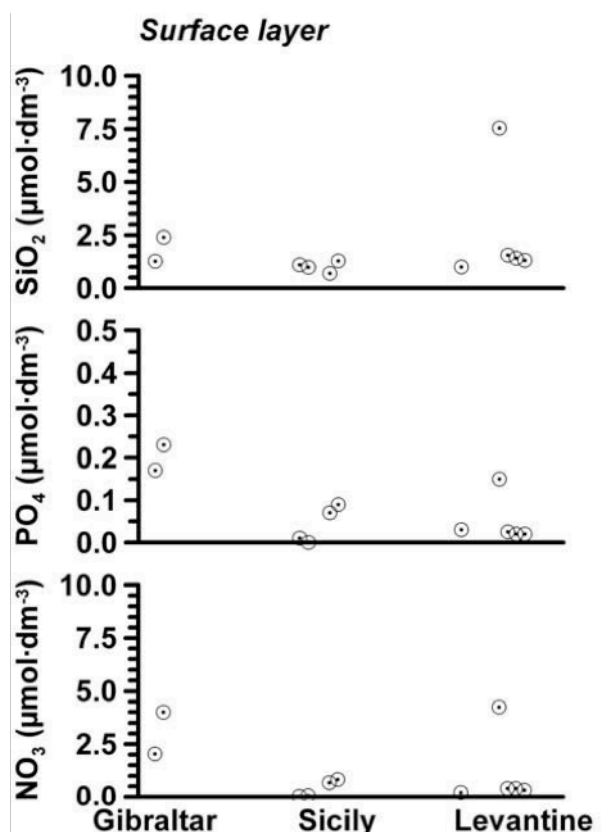


Figura 85 – Quantità di nutrienti in diverse zone del bacino del Mediterraneo (D'Alcalà et. Al, 2003)

Nella Figura 86 il rapporto N:P è riportato insieme ai silicati e al ferro in acqua di mare, determinato con la procedura descritta nel paragrafo 6.3.4.2.

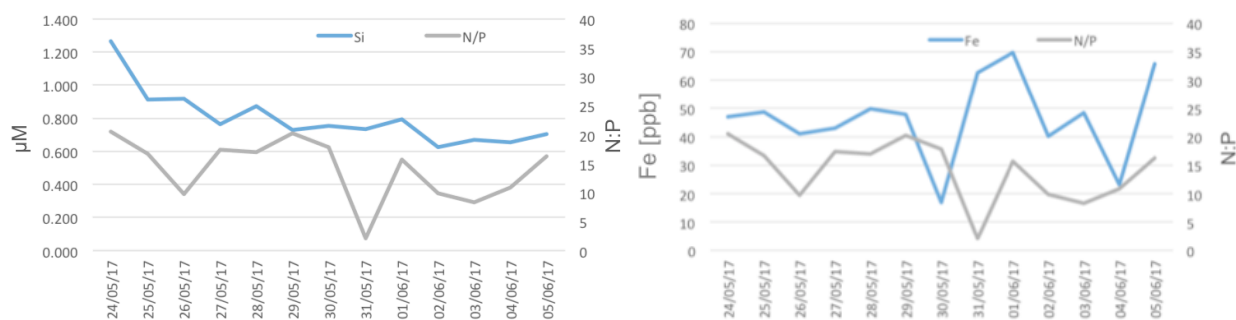


Figura 86 – A sinistra, andamento dei silicati [μM] e del rapporto N:P; a destra andamento del Fe [ppb] e del rapporto N:P.

Mentre la quantità di azoto rimane pressoché costante, i silicati, durante la campagna tendono a diminuire, mentre il Fe ha un picco nell'ultima parte della campagna di misure. La concentrazione di clorofilla a, dopo una riduzione nella primissima parte della campagna, riprende ad avere un andamento di crescita (Figura 87).

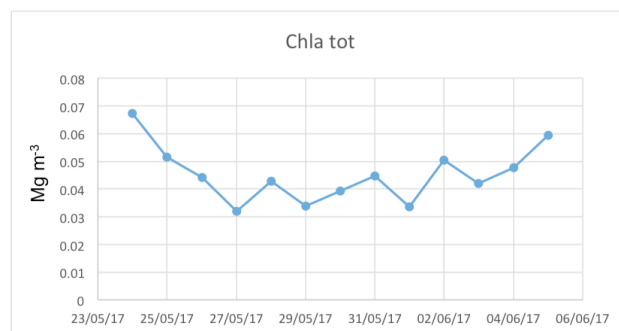


Figura 87 – Concentrazione totale della clorofilla a presso la boa.

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

Per quanto riguarda l'unico profilo verticale disponibile durante la campagna (26/05/2017) emerge che: la concentrazione di clorofilla tende ad aumentare lievemente in profondità, intorno ai 30 m, mentre la concentrazione del Fe è di quasi 6 volte maggiore a 30 m rispetto al valore superficiale; i nitrati non mostrano variazioni apprezzabili con la profondità, così come i silicati e i fosfati, mentre i nitrati aumentano soprattutto a 15 m (Figura 88). Il rapporto N:P integrato nei 30 m di colonna d'acqua è lievemente maggiore rispetto al solo valore superficiale ed è pari a 16.5. Il rapporto Si:N, integrato nella colonna d'acqua è di 1.2, valore confrontabile con lo studio condotto da D'Alcalà et al. (2003).

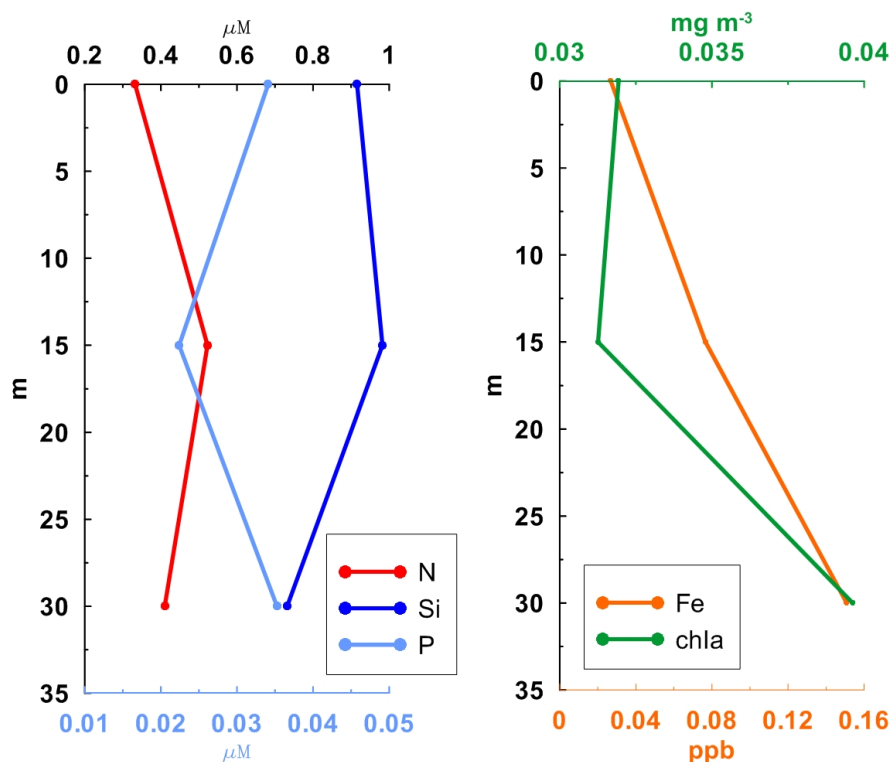


Figura 88 – A sinistra, profili verticali di nitrati e nitriti (N), silicati (Si) e fosfati (P); a destra profili verticali di Fe e clorofilla a (chla) presso la boa in data 26/05/2017.

6.5. ANALISI DELLE MISURE DI FLUORESCENZA

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

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

In Figura 89 è riportato il grafico con l'andamento di questi due valori durante i giorni della campagna in cui è stato possibile effettuare il campionamento.

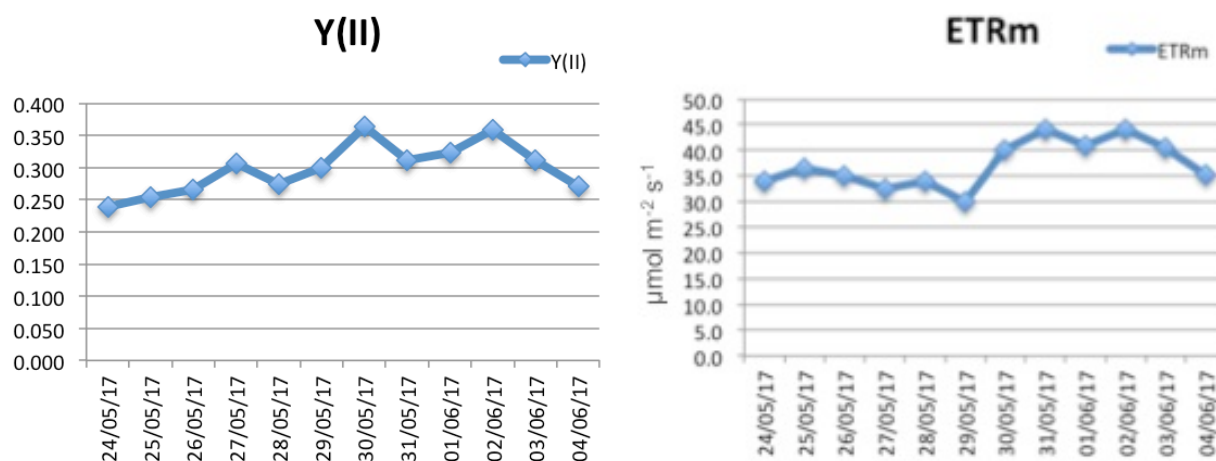


Figura 89 - Andamenti superficiali dell'efficienza fotosintetica, a sinistra, e del tasso di trasporto relativo di elettroni (ETR), a destra, presso la boa.

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

Tra gli altri parametri ottenuti dalle misure di fluorescenza, abbiamo la pendenza α^B della curva fotosintesi irradianza e il valore di irradianza, I_k , in cui si ha il massimo tasso di fotosintesi (Figura 90).

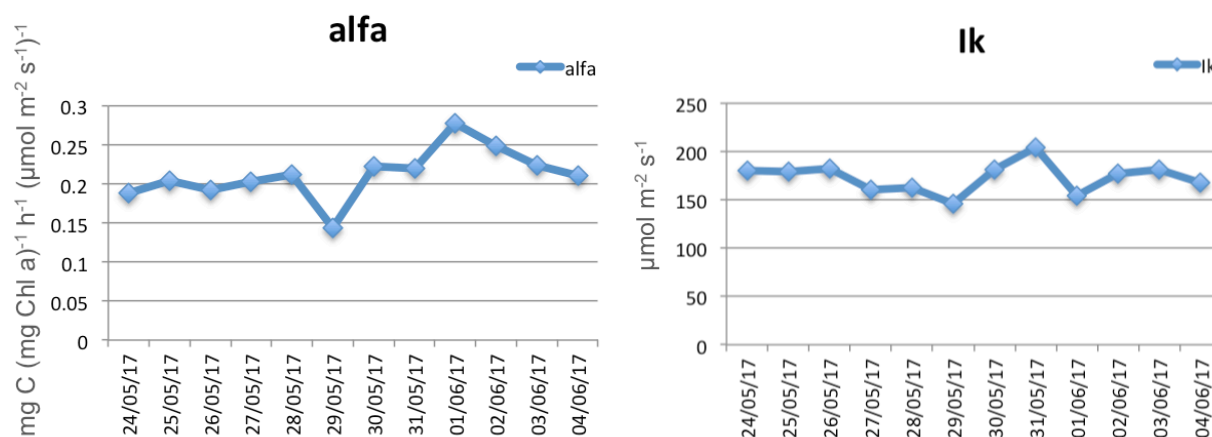


Figura 90 – Andamenti superficiali del coefficiente angolare della curva fotosintesi-irradianza (α^B), a sinistra, e dei valori limite di irradianza nel punto di saturazione, I_k , a destra.

La pendenza α^B è piuttosto costante nella prima parte della campagna e, in generale, dipende dalle proprietà cellulari: il fitoplancton di minori dimensioni (picoplancton) ha valori della pendenza più elevati, con la conseguente capacità di crescere anche a maggiori profondità, dove la luce è minore. Il valore di irradianza I_k è piuttosto costante ed è mediamente pari a circa $172 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, mentre il limite oltre il quale si passa ad un regime di fotoinibizione è mediamente pari a $1044 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Figura 91).

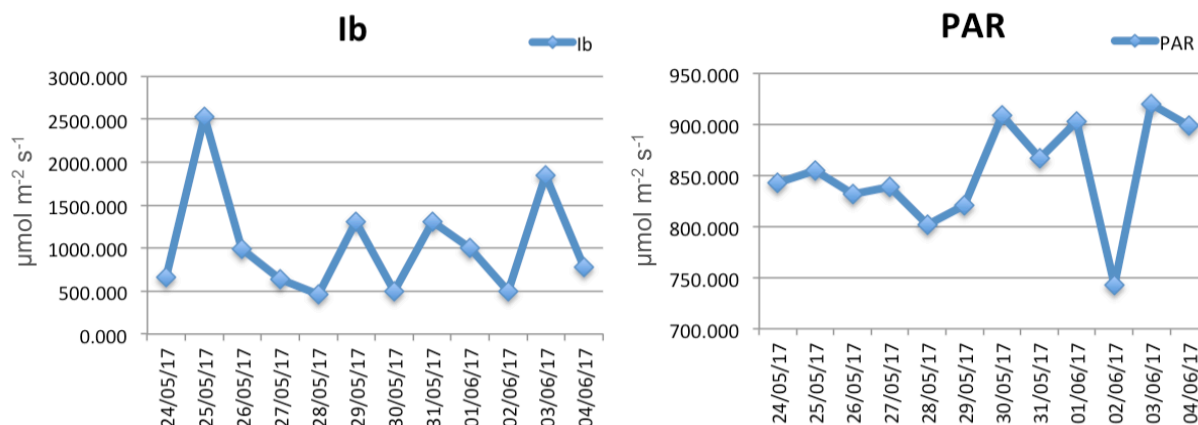


Figura 91 – Andamenti dei valori limite dell'irradianza di fotoinibizione, a sinistra, dell'irradianza PAR media giornaliera a destra.

Utilizzando l'equazione 57 è possibile determinare, almeno in superficie, una stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla concentrazione di clorofilla *a*. Solo per il 26/05/2017, al momento è possibile effettuare una stima fino a circa 30 m di profondità.

I valori utilizzati per la stima sono riassunti nella Tabella 23 ed il risultato è riportato in Figura 92

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

Tabella 23 – Valori utilizzati per la stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla biomassa (clorofilla *a*), P^B [$\text{mg C (mg Chl } a)^{-1} \text{ h}^{-1}$]: irradianza giornaliera PAR calcolata a circa 0.5 m di profondità dove è stato effettuato il campionamento [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], efficienza fotosintetica, Y(II), coefficiente di assorbimento specifico della clorofilla *a* [$\text{m}^2 \text{g Chl } a^{-1}$].

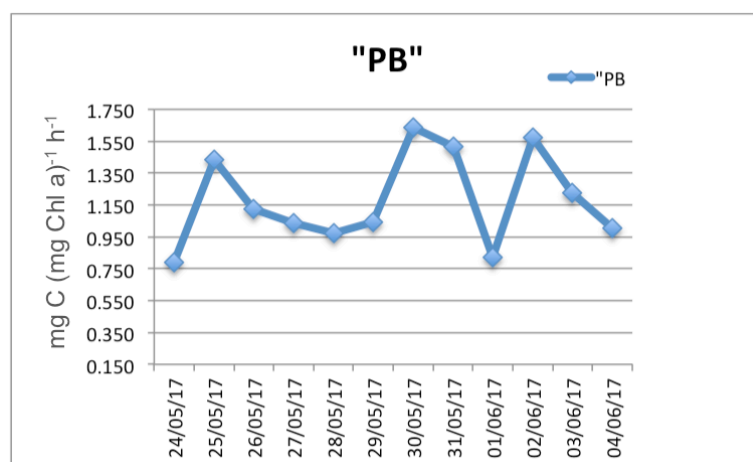


Figura 92 – Stima superficiale del tasso di produzione specifica (P^B) normalizzata rispetto alla clorofilla a .

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

Lo stesso calcolo è stato effettuato anche con le misure acquisite in maniera discreta fino a 30 m, il 26/05/2017. I valori di irradianza PAR in profondità sono stati ricavati utilizzando il coefficiente di attenuazione, k_0 , disponibile dal presente studio al posto di k_d , vista la differenza minima tra i due coefficienti (vedi paragrafo 5.3.1). Le misure del coefficiente di assorbimento specifico a^* e dell'efficienza fotosintetica sono anch'esse disponibili e sintetizzate nella Tabella 24.

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

Tabella 24 – Valori del 26/05/2017, utilizzati per la stima del tasso di produzione specifica normalizzata rispetto alla clorofilla a a diverse profondità, P^B [$\text{mg C (mg Chl a)}^{-1} \text{ h}^{-1}$]: irradianza giornaliera PAR calcolata alle profondità di 0.5, 15 e 30 m [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$], efficienza fotosintetica, Y(II), coefficiente di assorbimento specifico della clorofilla a [$\text{m}^2 \text{ g Chl a}^{-1}$].

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

7. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Uno dei parametri comune a tutti i modelli per la stima e la determinazione della produzione primaria, è la radiazione fotosinteticamente attiva, PAR. Nonostante la sua importanza, non esiste una rete di misure al suolo dedicata e spesso viene ricavata da misure di radiazione solare o da stime satellitari. Inoltre, i sensori destinati alla misura diretta di questa grandezza sono spesso affetti da un rapido declino.

Diversi studi recentemente hanno mostrato gli effetti importanti della componente diffusa dell'irradianza PAR sul processo fotosintetico, con un aumento della produzione primaria legato, in alcuni casi, ad un incremento di questa componente. La disponibilità di queste misure sono ancora più limitate a studi di breve periodo e localizzate rispetto a quelle della componente globale.

I principali obiettivi di questo lavoro erano:

- sviluppare una metodologia che consentisse di ottenere misure di irradianza PAR calibrate direttamente in situ, sia per la componente globale che per la componente diffusa;
- studiare gli effetti di nubi e aerosol nella modulazione dell'irradianza PAR globale e diffusa;
- investigare il ruolo della radiazione PAR in relazione agli altri parametri rilevanti (estensione della zona eufotica, nutrienti, contributi atmosferici, stratificazione marina), quantificandone il ruolo nella produzione marina nel Mediterraneo.

Il presente lavoro è stato realizzato utilizzando dati raccolti presso la Stazione per le Osservazioni Climatiche dell'ENEA sull'isola di Lampedusa (35.52°N, 12.63°E; <http://www.lampedusa.enea.it>), dove è anche stata effettuata una campagna sperimentale.

Il primo obiettivo è stato raggiunto ed illustrato nel capitolo 2. Utilizzando le misure in situ calibrate provenienti dal radiometro MFRSR, avente 4 delle 6 bande ricadenti nell'intervallo PAR, è stata sviluppata una metodologia che, attraverso la combinazione lineare dei segnali provenienti da MFRSR con le misure PAR ottenute da un sensore Li-190 calibrato, ci ha consentito di derivare 4 coefficienti per la stima di misure di irradianza PAR sia nella componente globale che in quella diffusa. L'accuratezza totale dell'irradianza PAR calcolata con questa metodologia è pari al 4% (6%) per un'incertezza nella calibrazione del sensore PAR pari al 3% (5%).

La verifica della metodologia nella determinazione della componente diffusa, data la scarsità di misure disponibili, è stata dapprima valutata rispetto alle stime ottenute con un modello di trasferimento radiativo (MODTRAN 5.0), risultando pari al 9 %. Successivamente all'installazione di un sensore PAR a Lampedusa su un inseguitore solare con sfere ombreggianti, è stato possibile verificare la metodologia rispetto a misure in situ, ottenendo un'incertezza pari a circa il 10%, in linea con quanto precedentemente ottenuto dal confronto con il modello di trasferimento radiativo.

La metodologia è stata così applicata a tutte le misure MFRSR disponibili presso la Stazione di Osservazioni Climatiche ottenendo delle serie di lungo periodo (2002-2016) di irradianza PAR nel Mediterraneo centrale sia nella componente globale che in quella diffusa. Utilizzando i coefficienti determinati con il presente lavoro, la procedura può diventare di routine consentendo di avere misure di irradianza PAR calibrate anche in futuro.

Dall'analisi delle serie di lungo periodo si è visto che l'irradianza PAR mensile media globale e diffusa è pari rispettivamente a 95 e 35 W m⁻², con una semi-ampiezza media del ciclo annuale pari rispettivamente a circa il 55 ed il 36 % della media di lungo periodo.

Per comprendere e studiare gli effetti di nubi ed aerosol sulle componenti globale e diffusa, è stato dapprima necessario derivare misure di irradianza PAR in condizioni di cielo sereno. Ciò è stato possibile applicando una funzione analitica dipendente dall'angolo zenitale solare a misure di cielo sereno parziali. Questa metodologia, già utilizzata per le misure di radiazione solare SW, è stata adattata alla componente PAR ottenendo misure di lungo termine per le due componenti. La media di lungo periodo in condizioni di cielo sereno per le componenti globale e diffusa PAR è pari rispettivamente a 110 e 26 W m⁻², mentre la semi-ampiezza media del ciclo annuale è risultata rispettivamente pari al 45 e 47%. Rispetto alle misure comprendenti tutte le condizioni atmosferiche, quelle di cielo sereno mostrano valori mediamente più elevati per la componente PAR globale e mediamente più bassi per la componente diffusa.

Grazie alle serie di lungo periodo di PAR globale e diffusa in condizioni di cielo sereno è stato possibile raggiungere anche il secondo obiettivo di questo lavoro, descritto nel capitolo 4: studiare gli effetti di nubi ed aerosol sulle due componenti PAR. Ricavando alcune proprietà delle nubi dalle misure satellitari di MODIS, ne è stato studiato l'effetto radiativo (CRE, Cloud Radiative Effect). I valori di CRE normalizzati e destagionalizzati per rimuovere l'effetto della variazione stagionale dell'angolo zenitale solare, hanno mostrato una correlazione statisticamente significativa con la frazione nuvolosa e lo spessore ottico delle nubi. Come atteso, le nubi influiscono sulla quantità della componente diffusa dell'irradianza PAR e spiegano circa il 77% della variabilità interannuale della componente globale in inverno, percentuale che si riduce ad un comunque consistente 31% in estate. Questo valore relativamente elevato per la stagione, è dovuto probabilmente alla combinazione di diverse condizioni quali: una limitata frequenza nella presenza di nubi durante il periodo estivo, bassi valori di spessore ottico e la presenza di nubi sottili basse che si formano nella zona di transizione dello strato limite planetario (PBL).

Per valutare l'effetto degli aerosol sull'irradianza PAR e la loro efficienza di forcing è stato necessario determinare e selezionare una serie di parametri ottici in grado di fornirci maggiori informazioni sulle proprietà degli aerosol. Tra le novità apportate con il presente lavoro alle metodologie già applicate, vi è la correzione dell'effetto dello scattering in avanti ai valori del rapporto diffusa-diretta (DDR) utilizzati per determinare l'albedo di singolo scattering. Per la determinazione di questo parametro, rispetto a studi precedenti nel medesimo sito, sono stati utilizzati valori di spessore ottico degli aerosol a cui è stata apportata la correzione dell'effetto dello scattering in avanti. Da una prima analisi della variabilità PAR, destagionalizzata e dunque senza l'effetto dovuto alla variazione stagionale dell'angolo zenitale solare, emerge come, all'aumentare dello spessore ottico, vi è una lieve riduzione della componente globale e un effetto maggiore sulla diffusa che aumenta all'aumentare dello spessore ottico. Al fine di ridurre la variabilità, lo studio è stato effettuato selezionando le misure PAR ad angolo zenitale fisso ($60 \pm 2.5^\circ$), distinguendo gli effetti delle diverse categorie di aerosol. I risultati di caratterizzazione delle diverse tipologie di aerosol ottenuti con le correzioni descritte in dettaglio nel capitolo 4, sono in linea con quanto riscontrato in studi precedenti sulla radiazione solare (SW) nel medesimo sito. L'effetto di riduzione maggiore rilevato sulla componente globale dell'irradianza PAR può essere attribuito agli aerosol di tipo misto, mentre sulla componente diffusa l'effetto maggiore è dovuto agli aerosol di minore dimensione di origine urbana e industriale, aventi valori di singolo scattering a 416 nm elevati, proprio ad esprimere il loro maggiore effetto diffondente.

Grazie ai dati disponibili, è stato possibile determinare l'efficienza di forcing delle differenti tipologie di aerosol identificate a Lampedusa, sulle componenti globale e diffusa dell'irradianza PAR.

Infine, per il terzo ed ultimo obiettivo è stata organizzata e realizzata dal 22 maggio al 10 giugno 2017, una campagna di misure a Lampedusa, coinvolgendo oltre alla Stazione per le Osservazioni Climatiche dell'ENEA, anche la boa di recente installazione (agosto 2015), i Dipartimenti di Chimica e di Biologia dell'Università di Firenze e l'Area Marina Protetta delle Isole Pelagie. Tra gli obiettivi principali di questa campagna di misure vi erano l'acquisizione e lo studio di misure di flusso attinico PAR all'interfaccia aria-mare e in profondità e l'effetto degli input di origine atmosferica sulla produzione primaria marina. I risultati preliminari di questa campagna sono descritti nel capitolo 6, e riguardano le misure di flusso attinico in profondità, le analisi chimiche del particolato atmosferico e dei metalli in acqua di mare e le analisi biologiche.

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

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

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

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

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

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

Il presente lavoro ha pertanto apportato un importante contributo sulle misure PAR globale e diffusa per le quali non esistono molti studi di lungo periodo. Sono stati apportati nuovi contributi nella calibrazione delle misure PAR in situ, nella determinazione di misure di cielo sereno e sull'interazione con le nubi e con gli aerosol.

Alla metodologia per determinazione dell'albedo di singolo scattering (Meloni et al., 2006) è stata aggiunta la correzione dello scattering in avanti alle misure del rapporto diffusa-diretta (DDR) e la stessa è stata implementata utilizzando spessori ottici con la medesima correzione e una funzione di fit di 4° grado. E' stata inoltre calcolata l'efficienza di forcing degli aerosol sulle componenti globale e diffusa dell'irradianza PAR, per le quali non sono presenti molti studi a riguardo, soprattutto nel Mediterraneo.

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

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

Tra gli sviluppi futuri del presente lavoro vi è: un'analisi approfondita sui nutrienti e sulle relazioni intercorrenti tra le deposizioni atmosferiche e quanto disponibile superficialmente in acqua di mare; sulle emissioni di MSA da parte del fitoplancton in relazione al suo stato fisiologico; porre le basi per il confronto con le condizioni chimico-fisiche e biologiche presenti in occasione di eventi di deposizione atmosferica significativi.

Ringraziamenti

Per la realizzazione di questa tesi, desidero ringraziare il dott. Giorgio Alcide di Sarra, per la fiducia e la possibilità che mi ha dato, per aver seguito in maniera attenta il mio lavoro di dottorato, per la pazienza dimostrata nei miei confronti, per tutti i suoi insegnamenti e le esperienze maturate in questi tre anni.

Ringrazio tutto il laboratorio di Osservazione e Analisi della Terra e del Clima dell'ENEA per l'ospitalità, il supporto offerto e la possibilità di lavorare in un ambiente sereno, in particolare Daniela Meloni e Giandomenico Pace per i consigli e i suggerimenti che sono sempre stati pronti a fornirmi, nonché Damiano Sferlazzo, Francesco Monteleone, Carlo Bommarito, Salvatore Piacentino e tutto il gruppo di Palermo e Lampedusa per il loro prezioso contributo durante la campagna di misure.

Un ringraziamento va anche a Silvia Becagli del Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze e a tutto il gruppo del prof. Luigi Lazzara del Dipartimento di Biologia dell'Università di Firenze, per aver contribuito alla realizzazione della campagna di misure a Lampedusa mettendo a disposizione le loro analisi e la loro esperienza.

Pubblicazioni relative a questa tesi

Pubblicazioni:

Trisolino, P., di Sarra, A., Anello, F., Bommarito, C., Di Iorio, T., Meloni, D., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S., and Sferlazzo, D.: A long-term time series of global and diffuse photosynthetically active radiation in the Mediterranean: interannual variability and cloud effects, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/acp-2017-899>

Trisolino P., di Sarra A., Meloni D., Pace G., Anello F., Becagli S., Monteleone F., Sferlazzo D.: Determination of Photosynthetically Active Radiation from multi-filter rotating shadowband measurements: Method and validation based on observations at Lampedusa (35.5°N, 12.6°E). *AIP Conf. Proc.* 1810, 080002, 2017 <https://doi.org/10.1063/1.4975533>

Trisolino, P., di Sarra, A., Meloni, D. and Pace, G.: Determination of global and diffuse photosynthetically active radiation from a multifilter shadowband radiometer, *Appl. Optics.*, 55, 8280-8286, 2016 <https://doi.org/10.1364/AO.55.008280>

Seminari e conferenze:

EUMETSAT Meteorological Satellite Conference (2-6 october 2017, Rome). Abstract: Ground-based and satellite measurements of Photosynthetically Active Radiation (PAR) in the central Mediterranean. P. Trisolino, A. di Sarra, D. Meloni, G. Pace, F. Anello, F. Monteleone and D. Sferlazzo nella sezione “Marine environment monitoring: recent advantages in satellite products and applications.

International Ocean Colour Science (IOCS) meeting (15-18 May 2017, Lisbon, Portugal - <http://iocs.iocccg.org>). Abstract and poster: Global and diffuse Photosynthetically Active Radiation in the central Mediterranean: ground-based measurements, satellite comparisons and effects of aerosols and clouds - P. Trisolino, A. di Sarra, D. Meloni, G. Pace, F. Anello, C. Bommarito, F. Monteleone, S. Piacentino and D. Sferlazzo

Seminario ***“La radiazione fotosinteticamente attiva: importanza, misure ed interazione con gli aerosol”***. Pamela Trisolino, C.R. Casaccia ENEA – Roma 22/11/2016

102° Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica (Padova, 26-30 settembre 2016 - <https://www.sif.it/attivita/congresso/102>). Abstract e presentazione orale: Metodo per la determinazione della radiazione fotosintetica da misure multibande: applicazione al Mediterraneo centrale - Trisolino P., di Sarra A., Meloni D., Pace G., Di Iorio T., Monteleone F., Sferlazzo D.

Colour and Light in the Ocean from Earth Observation (CLEO) Workshop (6-8 september 2016, ESA-ESRIN, Frascati, Italy- <http://old.esaconferencebureau.com/2016-events/cleo>): Abstract and poster: 10-year long global and diffuse Photosynthetically Active Radiation time series derived from Multifilter Rotating Shadowband Radiometer measurements at Lampedusa island (35.5°N, 12.6°E) - P. Trisolino, A. di Sarra, D. Meloni, G. Pace

Science Symposium on Climate (FAO - Roma, 19-20 Novembre 2015 – www.rome2015.org): Poster and abstract
Photosynthetically Active Radiation in the Mediterranean: long-term measurements and interannual variability. -
Trisolino P., di Sarra A., Meloni D., Pace G., Anello F., Monteleone F. and Sferlazzo D.

Bibliografia

Akitsu, T., Nishida Nasahara, K., Hirose, Y., Ijima, O. and Kume, A.: Quantum sensors for accurate and stable long-term photosynthetically active radiation observations, *Agricul. Forest Meteorol.*, 237, 171-183, 2017.

Alados, I. and Alados-Arboledas, L.: Validation of an empirical model for photosynthetically active radiation, *Int. J. Climatol.*, 19, 1145–1152, 1999.

Alados, I., Foyo-Moreno, I. and Alados-Arboledas, L.: Photosynthetically Active Radiation: measurements and modelling, *Agr. Forest. Meteorol.*, 78, 121-131, 1996.

Angstrom, A., 1929. On the Atmospheric Transmission of Sun Radiation and on Dust in the Air. *Geografiska Annaler*, Vol. 11, 1929, pp. 156-166. doi:10.2307/519399

Angstrom, A., 1930. On the Atmospheric Transmission of Sun Radiation II. *Geografiska Annaler*, Vol. 12, pp. 130-159. <http://dx.doi.org/10.2307/519561>

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

Antoine, D. and Morel, A. (1996). Oceanic primary production 1. Adaptation of a spectral light-photosynthesis model in view of application to satellite chlorophyll observations. *Global Biogeochem. Cycles*, 10: 43-55.

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

Arrigo, K. R., 2005. Marine microorganisms and global nutrient cycles, *Nature* **437**, 349–355, doi:10.1038/nature04159

Bates DV, Fish BR, Hatch TF, Mercer TT, Morrow PE. Deposition and retention models for internal dosimetry of the human respiratory tract. Task group on lung dynamics. *Health Phys.* 1966 Feb;12(2):173–207.

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

Becagli, S., Sferlazzo, D.M., Pace, G., Di Sarra, A., Bommarito, C., Calzolari, G., Ghedini, C., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R. (2012). Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: a possible large role of ships emissions in the Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, pp. 3479-3492

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

Becagli, S., Anello F., Bommarito C., Cassola F., Calzolari G., Di Iorio Tatiana, di Sarra Alcide, Gómez-Amo J.-L., Lucarelli F., Marconi M., Meloni D., Monteleone F., Nava S., Pace G., Severi M., D. Sferlazzo Massimiliano, Traversi R., and Udisti R., (2017). Constraining the ship contribution to the aerosol of the central Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 2067-2084.

Behrenfeld, M.J., O'Malley, R.T., Siegel, D.A., McClain, C.R., Sarmiento, J.L., Feldman, G.C., Milligan, A.J., Falkowski, P.G., Letelier, R.M., Boss, E.S., 2006. Climate-driven trends in contemporary ocean productivity. *Nature* 444, 752–755.

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

Béthoux, J.P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., Ruiz-Pino, D., 1998. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Marine Chemistry* 63, 155–169.

Biavati, G. and di Sarra, A.: Individuazione dei periodi di cielo sereno da misure di radiazione solare globale e diffusa, Technical report ENEA, RT/2004/66/CLIM., 2004.

Bilger W, Björkman O. (1990) Role of the xanthophyll cycle in photoprotection elucidated by measurements of light-induced absorbance changes, fluorescence and photosynthesis in leaves of *Hedera canariensis*. *Photosynth Res* 25:173-185

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

Blake, D. R., and F. S. Rowland, Continuing world-wide increase in tropospheric methane, 1978–1987, *Science*, 239, 1129–1131, 1988.

Blum, H. and Schwank, O.: The stability of calibration factors of sensors for photosynthetically active radiation used in wet conditions, *Agricul. Forest Meteorol.*, 34, 77-82, 1985.

Bohren, C. F., and D. R. Huffman, 1983: *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, New York, monografia.

Bosc, E., Bricaud, A., Antoine, D., 2004. Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from four years of SeaWiFS observations. *Global Biogeochemical Cycles* 18 (GB1005). doi:10.1029/2003GB002034.

Boyd, P. W., et al. (2007), Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: Synthesis and future directions, *Science*, 315, 612–617, doi:10.1126/science.1131669.

Boyd, P.W., Mackie, D.S., Hunter, K.A., 2010. Aerosol iron deposition to the surface ocean — modes of iron supply and biological responses. *Mar. Chem.* 120, 128–143.

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

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

Bush, B. C., and F. P. J. Valero (2002), Spectral aerosol radiative forcing at the surface during the Indian Ocean Experiment (INDOEX), *J. Geophys. Res.*, 107(D19), 8003, doi:10.1029/2000JD000020.

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

Christodoulaki, S., G. Petihakis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, K. Tsiaras, and G. Triantafyllou (2013), Atmospheric deposition in the eastern Mediterranean. A driving force for ecosystem dynamics, *J. Mar. Syst.*, 109–110, 78–93.

Ciardini, V., Contessa, G. M., Falsaperla, R., Gómez-Amo, J. L., Meloni, D., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S., Sferlazzo, D. and di Sarra, A.: Global and Mediterranean climate change: a short summary, *Ann. Ist. Super. Sanità*, 52(3),325-337, doi: 10.4415/ANN_16_03_04, 2016.

Cristofanelli, P., Bonasoni, P., 2009. Background ozone in the southern Europe and Mediterranean area: influence of the transport processes, *Environ. Pollut.*, 157, 1399-1406.

D’Alcalà, M. R., Civitarese, G., Conversano, F. and Lavezza, R., 2003. Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108, No. C9, 8106, doi:10.1029/2002JC001650

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

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

Di Biagio, C., A. di Sarra, D. Meloni, F. Monteleone, S. Piacentino, and D. Sferlazzo (2009), Measurements of Mediterranean aerosol radiative forcing and influence of the single scattering albedo, *J. Geophys. Res.*, **114**, D06211, doi:10.1029/2008JD011037.

Di Biagio, C., di Sarra, A. and Meloni, D.: Large atmospheric shortwave radiative forcing by Mediterranean aerosol derived from simultaneous ground-based and spaceborne observations, and dependence on the aerosol type and single scattering albedo, *J. Geophys. Res.*, 115, D10209, 2010.

Di Iorio, T., di Sarra, A., Sferlazzo, D. M., Cacciani, M., Meloni, D., Monteleone, F., Fuà, D. and Fiocco, G.: Seasonal evolution of the tropospheric aerosol vertical profile in the central Mediterranean and role of desert dust, *J. Geophys. Res.*, 114, D02201, doi:10.1029/2008JD010593, 2009.

Dimier, C., Saviello, G., Tramontano, F., and Brunet, C.: Comparative ecophysiology of the xanthophyll cycle in six marine phytoplanktonic species, *Protist*, 160, 397–411, 2009.

di Sarra, A., Cacciani, M., Chamard, P., Cornwall, C., DeLuisi, J. J., Di Iorio, T., Disterhoft, P., Fiocco, G., Fuà, D. and Monteleone, F.: Effects of desert dust and ozone on the ultraviolet irradiance at the Mediterranean island of Lampedusa during PAUR II, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107, 2-1-2-14, 2002.

di Sarra, A., Pace, G., Meloni, D., De Silvestri, L., Piacentino, S., Monteleone, F.: Surface shortwave radiative forcing of different aerosol types in the central Mediterranean, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02714, doi:10.1029/2007GL032395, 2008.

di Sarra, A., Di Biagio, C., Meloni, D., Monteleone, F., Pace, G., Pugnaghi, S. and Sferlazzo M. D.: Shortwave and longwave radiative effects of the intense Saharan dust event of 25-26 March 2010 at Lampedusa (Mediterranean Sea), *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 116, D23209, 2011.

di Sarra, A., Sferlazzo, D., Meloni, D., Anello, F., Bommarito, C., Corradini, S., De Silvestri, L., Di Iorio, T., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S. and Pugnaghi, S.: Empirical correction of multifilter rotating shadowband radiometer (MFRSR) aerosol optical depths for the aerosol forward scattering and development of a long-term integrated MFRSR-Cimel dataset at Lampedusa, *Appl. Optics*, 54, 2725-2737, 2015.

Drobinski, P., Ducrocq, V., Alpert, P., Anagnostou, E., Béranger, K., Borga, M., Braud, I., Chanzy, A., Davolio, S., Delrieu, G., Estournel, C., Filali Boubrahmi, N., Font, J., Grubisic, V., Gualdi, S., Homar, V., Ivančan-Picek, B., Kottmeier, C., Kotroni, V., Lagouvardos, K., Lionello, P., Llasat, M. C., Ludwig, W., Lutoff, C., Mariotti, A., Richard, E., Romero, R., Rotunno, R., Roussot, O., Ruin, I., Somot, S., Taupier-Letage, I., Tintoré, J., Uijlenhoet, R. and Wernli, H: HyMeX: a 10-year multidisciplinary program on the Mediterranean water cycle, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 95, 1063-1082, 2014.

Dubinsky, A., 1992. The functional and optical absorption cross-section of photosynthesis. In Falkowski, P. G. and Woodhead, A. D. [Eds.] Primary productivity and biogeochemical Cycles in the sea. Plenum Press, New York, pp. 31-45.

Dye, D. G.: Spectral composition and quanta-to-energy ratio of diffuse photosynthetically active radiation under diverse cloud conditions, *J. Geophys. Res.*, 109, d10203, doi:10.1029/2003JD004251, 2004.

Dyhrman, S. T., E. A. Webb, J. W. Moffett, and J. B. Waterbury. 2002. Cell-specific detection of phosphorus stress in *Trichodesmium* from the western North Atlantic. *Limnol. Oceanogr.* 47: 1832–1836.

Eck TF, Holben BN, Reid JS, Dubovik O, Smirnov A, O'Neill NT, Slutsker I, Kinne S. 1999. The wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban and desert dust aerosols. *J. Geophys. Res.* **104**: 31333–31350.

Falkowski, P. G., 1992: Molecular ecology of phytoplankton photo- synthesis. In: Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea. P.G. Falkowski and A. Woodhead, eds., Plenum Press, New York, 47-68.

- Field, C. B., M. J. Behrenfeld, J. T. Randerson, and P. Falkowski (1998), Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components, *Science*, 281(5374), 237–240.
- Flanner, M. G., C. S. Zender, J. T. Randerson, and P. J. Rasch (2007), Present-day climate forcing and response from black carbon in snow, *J. Geophys. Res.*, 112, D11202, doi:10.1029/2006JD008003.
- Frouin, R. and Pinker, R. T.: Estimating Photosynthetically Active Radiation (PAR) at the Earth's surface from satellite observations, *Remote Sens. Environ.* 51, 98-107, 1995.
- Gasol, J. M., Cardelús, C., Anxelu, X., Morán, G., Balagué, V., Forn, I., Marrasé, C., Massana, R., Pedrós-Alió, C., Montserrat Sala, M., Simó, R., Vaqué, D., Estrada, M., 2016. Seasonal patterns in phytoplankton photosynthetic parameters and primary production at a coastal NW Mediterranean site. *SCI. MAR.*, 80S1, September 2016, 63-77. ISSN-L 0214-8358 doi: <http://dx.doi.org/10.3989/scimar.04480.06E>
- Geider R. J., Macintyre H. L., Kana T. M., 1998. A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 679–694.
- Geider, R. and La Roche, J. (2002) Redfield revisited: Variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis. *European Journal of Phycology*, 37, 1-17. doi:10.1017/S0967026201003456
- Genty B, Briantais J-M, Baker NR (1989) The relationship between the quantum yield of photosynthetic electron transport and quenching of chlorophyll fluorescence. *Biochim Biophys Acta* 990: 87–92
- Gieskes W. W. C., Kraay G. W., 1983. Dominance of Cryptophyceae during the phytoplankton spring bloom in the central North Sea detected by HPLC analysis of pigments. *Mar. Biol.*, 75: 179-185
- Goldsmith GR, Matzke NJ, Dawson TE. The incidence and implications of clouds for cloud forest plant water relations. *Ecology Letters*. 2013; 16: 307–314. doi: 10.1111/ele.12039 PMID: 23216898
- Graham EA, Mulkey SS, Kitajima K, Phillips NG, Wright SJ. Cloud cover limits net CO₂ uptake and growth of a rainforest tree during tropical rainy seasons. *PNAS*. 2003; 100: 572–576. doi: 10.1073/pnas.0133045100 PMID: 12518044
- Grasshoff K. (1983) - Determination of nitrate. In: Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. (eds), *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 143-150.
- Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M., (1999) - *Methods of Seawater Analysis*, 3rd Edition, Wiley- VCH Verlag GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany: 600 pp.
- Graziano, L.M., R.J. Geider, W.K.W. Li and M. Olaizola. – 1996. Nitrogen limitation of North Atlantic phytoplankton: Analysis of physiological condition in nutrient enrichment experiments. *Aquat. Microb. Ecol.* 11: 53-64.
- Grotti M., Soggia F., Abelson M. L., Rivaro P., Magi E., Frache R., 2001. Temporal distribution of trace metals in Antarctic coastal waters, *Marine Chemistry* 76 (2001) 189–209.
- Gu, L., Baldocchi, D., Verma, S. B., Black, T. A., Vesala, T., Falge, E. M. and Dowty, P. R.: Advantages of diffuse radiation for terrestrial ecosystem productivity, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107(D6), doi:10.1029/2001JD001242, 2002.
- Hader, D. P., Lebert, M., Schuster, M., del Ciampo, L., Helbling, E. W. and McKenzie, R.: ELDONET – A decade of monitoring solar radiation on five continents, *Photochem. Photobiol.*, 83, 1348-1357, 2007.
- Hare KM, Cree A 2010b. Incidence, causes and consequences of pregnancy failure in viviparous lizards: Implications for research and conservation settings. *Reproduction Fertility and Development* 22: 761–770.
- Hare, C. E., Leblanc, K., Ditullio, G. R., Kudela, R. M., Zhang, Y. H., Lee, P. A., Riseman, S., and Hutchins, D. A.: Consequences of increased temperature and CO₂ for phytoplankton community structure in the Bering Sea, *Mar. Ecol.-Prog. Ser.*, 352, 9–16, doi:10.3354/meps07182, 2007.
- Harrison, L., Michalsky, J. and Berndt, J.: Automated multifilter rotating shadow-band radiometer: an instrument for optical depth and radiation measurements, *Appl. Optics*, 33, 5118-5125, 1994.

- Hatzianastassiou, N., Matsoukas, C., Fotiadi, A., Pavlakis, K. G., Drakakis, E., Hatzidimitriou, D. and Vardavas, I.: Global distribution of Earth's surface shortwave radiation budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2847-2867, 2005.
- Herut, B., Krom, M.D., Pan, M.D., Mortimer, R., 1999a. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the SE Mediterranean, sources, fluxes and possible impact. *Limnology and Oceanography* 44, 1683-1692.
- Herut, B., Collier, R., Krom, M.D., 2002. The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the South East Mediterranean. *Limnology and Oceanography* 47, 870-878.
- Hinds, W.C. (1999) *Aerosol Technology, Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons Inc., New York, monografia
- Holben, B. N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y. J., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I. and Smirnov, A.: AERONET - A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization. *Remote Sens. Environ.*, 66,1-16, 1998.
- Honda, M. C., K. Sasaoka, H. Kawakami, K. Matsumoto, S. Watanabe, and T. Dickey (2009), Application of underwater optical data to estimation of primary productivity, *Deep Sea Res., Part I*, 56(12), 2281-2292.
- Huertas, I. E., A. F. Ríos, J. García-Lafuente, G. Navarro, A. Makaoui, A. Sánchez-Román, S. Rodríguez-Galvez, A. Orbi, J. Ruiz, and F. F. Pérez (2012), Atlantic forcing of the Mediterranean oligotrophy, *Global Biochem. Cycles*, 26, GB2022, doi:10.1029/2011GB004167.
- ISPRA (2010). Metodologie di studio del Plancton marino. Manuali e linee guida 56/2010. ISBN: 978-88-448-0427-5.
- Jacovides, C. P., Timvios, F. S., Papaioannou, G., Asimakopoulos, D. N. and Theofilou, C. M.: Ratio of PAR to broadband solar radiation measured in Cyprus, *Agricul. Forest Meteorol.*, 121, 135-140, 2004.
- Jeffrey S. W., Vesk M., 1997. Introduction to marine phytoplankton and their pigment signatures In: Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C., Wright, S.W. (eds), *Phytoplankton pigments in oceanography: Guidelines to modern methods*, UNESCO Paris: 37-84.
- Karl, D. M. (1999), A sea of change: Biogeochemical variability in the North Pacific Subtropical Gyre, *Ecosystems*, 2(3), 181-214, doi:10.1007/s100219900068.
- Keller, M. D., Bellows, W. K. And Guillard, R. R. L., 1989. Dimethyl Sulfide production in marine phytoplankton in Biogenic sulfur in the environment, *American Chemical Society*.
- Kerker, M. (1969) *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. Academic Press, New York., monografia.
- King, M. D., Tsay, S. C., Platnick, S. E., Wang, M. and Liou, K. N.: Cloud retrieval algorithms for MODIS: Optical thickness, effective particle radius, and thermodynamic phase. MOD Theoretical Basis Document No. ATBD-MOD-05, MOD06-Cloud Product. Goddard Space Flight Center, 1997.
- Kirk, J.T.O., 1994. *Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems*, Second Edition, Cambridge Univ. Press.
- Kishino M., Takahashi M., Okami N., Ichimura S., 1985. Estimation of the spectral absorption coefficient of phytoplankton in the sea. *Bull. Mar. Sci.*, 37: 634-642.
- Kitajima M, Butler WL (1975) Quenching of chlorophyll fluorescence and primary photochemistry in chloroplasts by dibromothymoquinone. *Biochim Biophys Acta* 376:105-115
- Kokhanovsky, A.A., 2003b. *Polarization Optics of Random Media*. Springer-Praxis, Berlin.
- Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepidis, A. and Stavrakakis, S. (2001). On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 15: doi: 10.1029/2001GB001399. issn: 0886-6236.
- Krom M. D. , Herut B. , Mantoura R. F. C. , (2004), Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for phosphorus limitation, *Limnology and Oceanography*, 5, doi: 10.4319/lo.2004.49.5.1582.

- Kromkamp, J.C. & Forster, R.M. (2003). The use of variable fluorescence measurements in aquatic ecosystems: differences between multiple and single turnover measuring protocols and suggested terminology. *Eur. J. Phycol.*, 38: 103–112.
- Kromkamp, J. C., Dijkman, N. A., Peene, J., Simis, S. G. H. and Gons, H. J., 2008. Estimating phytoplankton primary production in Lake IJsselmeer (The Netherlands) using variable fluorescence (PAM-FRRF) and C-uptake techniques. *Eur. J. Phycol.*, (2008), 43(4): 327–344
- Kurucz, R. 2005, High Resolution Irradiance Spectrum from 300 to 1000 nm, *Mem. S.A.It. Suppl.*, 8, 189, <http://KURUCZ.HARVARD.EDU/PAPERS/TRANSMISSION>
- La Roche, J., Geider, R. J., Graziano, L. M., Murray, J. And Lewis, K. 1993. Induction of specific proteins eukaryotic algae grown under iron-, phosphorus-, or nitrogen-deficient conditions. *J. Phycol.* 29:767-77.
- Laza-Martinez A., Seoane S., Zapata M., Orive E., 2007. Phytoplankton pigment patterns in a temperate estuary: from unialgal cultures to natural assemblages. *J. Plankton Res.*, 29: 913-929.
- Lévy, M., 2003. Mesoscale variability of phytoplankton and new production: impact of the large scale nutrient distribution. *Journal of Geophysical Research* 108 (C11), 3358. doi:10.1029/2002JC001577.
- Ley, A.C. & Mauzerall, D.C. (1982). Absolute absorption cross- sections for photosystem II and the minimum quantum require- ment for photosynthesis in *Chlorella vulgaris*. *Biochim. Biophys. Acta*, 680: 95–106.
- Licandro, P., Ibañez, F., Etienne, M., 2006. Long-term fluctuations (1974–1999) of the salps *Thalia democratica* and *Salpa fusiformis* in the northwestern Mediterranean Sea: relationships with hydroclimatic variability. *Limnology and Oceanography* 51 (4), 1832–1848.
- Lindeman, R.E. 1942. Trophic-dynamic aspect of ecology. *Ecology* 23: 399-418.
- Lomas, M.W., Swain, A., Shelton, R., Ammerman, J.W., 2004. Taxonomic variability of phosphorus stress in Sargasso Sea phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 49 (6), 2303–2310.
- Long, C. N. and Ackerman, T. P.: Identification of clear skies from broadband pyranometer measurements and calculation of downwelling shortwave cloud effects, *J. Geophys. Res.*, 105(D12), 15609-15626, 2000.
- Madronich, S.: Photodissociation in the atmosphere. 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 9740–9752, 1987.
- Mallet, M., Dulac, F., Formenti, P., Nabat, P., Sciare, J., Roberts, G., Pelon, J., Ancellet, G., Tanré, D., Parol, F., Denjean, C., Brogniez, G., di Sarra, A., Alados-Arboledas, L., Arndt, J., Auriol, F., Blarel, L., Bourriane, T., Chazette, P., Chevaillier, S., Claeys, M., D'Anna, B., Derimian, Y., Desboeufs, K., Di Iorio, T., Doussin, J.-F., Durand, P., Féron, A., Freney, E., Gaimoz, C., Goloub, P., Gómez-Amo, J. L., Granados-Muñoz, M. J., Grand, N., Hamonou, E., Jankowiak, I., Jeannot, M., Léon, J.-F., Maillé, M., Mailler, S., Meloni, D., Menut, L., Momboisse, G., Nicolas, J., Podvin, T., Pont, V., Rea, G., Renard, J.-B., Roblou, L., Schepanski, K., Schwarzenboeck, A., Sellegri, K., Sicard, M., Solmon, F., Somot, S., Torres, B., Totems, J., Triquet, S., Verdier, N., Verwaerde, C., Waquet, F., Wenger, J., and Zapf, P.: Overview of the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment/Aerosol Direct Radiative Forcing on the Mediterranean Climate (ChArMEx/ADRMED) summer 2013 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 455-504, doi:10.5194/acp-16-455-2016, 2016.
- Mangoni O., Modigh M., Conversano F., Carrada G.C., Saggiomo V., 2004. Effects of summer ice coverage on phytoplankton assemblages in the Ross Sea, Antarctica. *Deep Sea Res. I*, 51: 1601-1617.
- Mangoni O., Modigh M., Mozetic P., Bergamasco A., Rivaro P., Saggiomo V., 2008. Structure and photosynthetic properties of phytoplankton assemblages in a highly dynamic system, the Northern Adriatic Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 77: 633-644.
- Mangoni O., Carrada G.C., Modigh M., Catalano G., Saggiomo V., 2009a. Photoacclimation in Antarctic bottom ice algae: an experimental approach. *Polar Biol.*, 23: 325-335.
- Mangoni O., Saggiomo M., Modigh M., Catalano G., Zingone A., Saggiomo V., 2009b. The role of platelet ice microalgae in seeding phytoplankton blooms in Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica): a mesocosm experiment. *Polar. Biol.*, 23: 311-323.

- Mantoura R. F. C., Llewellyn C. A., 1983. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse phase HPLC. *Anal. Chem. Acta*, 151: 297-314.
- Marconi, M., Sferlazzo, D. M., Becagli, S., Bommarito, C., Calzolari, G., Chiari, M., di Sarra, A., Ghedini, C., Gómez-Amo, J. L., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Nava, S., Pace, G., Piacentino, S., Rugi, F., Severi, M., Traversi, R., and Udisti, R.: Saharan dust aerosol over the central Mediterranean Sea: PM₁₀ chemical composition and concentration versus optical columnar measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2039–2054, doi:10.5194/acp-14-2039-2014, 2014.
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2003. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: spatial, temporal variability and its role on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 48, 1557–1568.
- Marra, J., Trees, C.C., O'Reilly, J.E., 2007. Phytoplankton pigment absorption: a strong predictor of primary productivity in the surface ocean. *Deep-Sea Res. I* 54, 155–163.
- Martin, J. H., and R. M. Gordon, Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity, *Deep Sea Res., Part A*, 35, 177– 196, 1988.
- Marty, J. C., J. Chiaverini, M. D. Pizay, and B. Avril (2002), Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999), *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, 49(11), 1965–1985, doi:10.1016/S0967-0645(02)00022-X.
- Maxwell K, Johnson GN (2000) Chlorophyll fluorescence – a practical guide. *J Exp Bot* 51, 659–668.
- McClain, C. R., S. R. Signorini, and J. R. Christian (2004), Subtropical gyre variability observed by ocean-color satellites, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, 51(1–3), 281–301, doi:10.1016/j.dsr2.2003.08.002.
- McCree, K. J., 1966. A solarimeter for measuring photosynthetically active radiation. *Agric. Meteorol.*, 3: 353-366.
- McCree, K. J.: Test of current definitions of Photosynthetically Active Radiation against leaf photosynthesis data. *Agr. Meteorol.*, 10, 443-453, doi:10.1016/0002-1571(72)90045-3, 1972.
- Mecherikunnel, A. T., R. B. Lee 111, H. L. Kyle, and E. R. Major, Intercomparison of Solar Total Irradiance Data From Recent Spacecraft Measurements, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 93, No. D8, Pp. 9503- 9509, 1988.
- Meek, D. W., Hatfield, J. L., Howell, T. A., Idso, S. B. and Reginato, R. J.: A generalized relationship between photosynthetically active radiation and solar radiation, *Agron J.*, 76(6), doi:10.2134/agronj1984.00021962007600060018x, 1984.
- Melis, A. (1999). Photosystem-II damage and repair cycle in chloroplasts: what modulates the rate of photodamage in vivo? *Trends Plant Sci.* 4:130–135.
- Meloni, D., di Sarra, A., Di Iorio, T. and Fiocco, G.: Influence of the vertical profile of Saharan dust on the visible direct radiative forcing, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 93, 397-413, 2005.
- Meloni, D., A. di Sarra, G. Pace, and F. Monteleone (2006), Optical properties of aerosols over the central Mediterranean: 2. Determination of single scattering albedo at two wavelengths for different aerosol types, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 715–727.
- Meloni, D., di Sarra, A., Biavati, G., DeLuisi, J. J., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S. and Sferlazzo, D. M.: Seasonal behavior of Saharan dust events at the Mediterranean island of Lampedusa in the period 1999–2005, *Atmos. Environ.*, 41, 3041–3056, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.12.001, 2007.
- Meloni, D., Junkermann, W., di Sarra, A., Cacciani, M., De Silvestri, L., Di Iorio, T., Estellés, V., Gómez-Amo, J. L., Pace, G. and Sferlazzo, D. M.: Altitude-resolved shortwave and longwave radiative effects of desert dust in the Mediterranean during the GAMARF campaign: Indications of a net daily cooling in the dust layer, *J. Geophys. Res.*, 120, 3386-3407, 2015.
- Menzel, W. P., and Coauthors, 2008: MODIS global cloud-top pressure and amount estimation: Algorithm description and results. *J. Appl. Meteor. Climatol.*, 47, 1175–1198.

Mercado, L. M., Lloyd, J., Dolman, A. J., Sitch, S. and Patino, S.: Modelling basin-wide variations in Amazon forest productivity – Part 1: Model calibration, evaluation and upscaling functions for canopy photosynthesis, *Biogeosciences*, 6, 1247–1272, 2009.

Mermex group: Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, *Progress Oceanogr.*, 91, 97–166, 2011

Mignot, A., H. Claustre, J. Uitz, A. Poteau, F. D'Ortenzio, and X. Xing (2014), Understanding the seasonal dynamics of phytoplankton biomass and the deep chlorophyll maximum in oligotrophic environments: A Bio-Argo float investigation, *Global Biogeochem. Cycles*, 28, 856–876, doi:10.1002/2013GB004781

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

Millot C. and Taupier-Letage I. (2005) Circulation in the Mediterranean Sea. In: Saliot A. (eds) *The Mediterranean Sea. Handbook of Environmental Chemistry*, vol 5K. Springer, Berlin, Heidelberg

Min, Q.: Impacts of aerosols and clouds on forest-atmosphere carbon exchange, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 110, D06203, 2005.

Mizoguchi, Y., Ohtani, Y., Aoshima, T., Hirakata, A., Yuta, S., Takanashi, S., Iwata, H. and Nakai, Y.: Comparison of the characteristics of five quantum sensors, *Bulletin of FFPRI*, 9, 113-120, 2010.

Monteith, J. L. 1994. "Validity of the correlation between intercepted radiation and biomass," *Agric. For. Meteorol.* 68, 213–220.

Moore, J.K., Doney, S.C., Kleypas, J.A., Glover, D.M., Fung, I.Y., 2002. An intermediate complexity marine ecosystem model for the global domain. *Deep-Sea Research II* 49, 403–462.

Morel, A., 1978. Available, usable, and stored radiant energy in relation to marine photosynthesis, *Deep Sea Res.*, 25, 673-688.

Morel, A., 1991. Light and marine photosynthesis: a spectral model with geochemical and climatological implications, *Prog. Oceanogr.*, 26, 263-306.

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

Morel F. M. M., Kustka A. B., Shaked Y. (2008). The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton. *Limnol Oceanogr* 53: 400.

Moutin T., Karl D. M., Duhamel S., Rimmelin P., Raimbault P., Van Mooy B. A. S., Claustre H. (2008) Phosphate availability and the ultimate control of new nitrogen input by nitrogen fixation in the tropical Pacific Ocean. *Biogeosciences* 5: 95–109

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

Pace, G., Meloni, D., and di Sarra, A.: Forest fire aerosol over the Mediterranean basin during summer 2003, *J. Geophys. Res.*, 110, D21202, doi:10.1029/2005JD005986, 2005.

G. Pace, A. di Sarra, D. Meloni, S. Piacentino, and P. Chamard, "Aerosol optical properties at Lampedusa (central Mediterranean). 1. Influence of transport and identification of different aerosol types," *Atmos. Chem. Phys.* 6, 697–713 (2006).

Pace, G., Cremona, G., di Sarra, A., Meloni, D., Monteleone, F., Sferlazzo, D. and Zanini, G.: Continuous vertical profiles of temperature and humidity at Lampedusa island, *Proceed. of the 9th Intern. Symp. on Tropospheric Profiling*, Cimini D., Di Girolamo P., Marzano F. S., and Rizi V. (Eds.), doi:10.12898/ISTP9prc, L'Aquila, Italy, September 2012.

- Panigada, S., Notarbartolo di Sciara, G., Zanardelli Panigada, M., Airoidi, S., Borsani, J.F., Jahoda, M., 2005. Fin whales summering in the Ligurian Sea: distribution, encounter rate, mean group size and relation to physiographic variables. *Journal of Cetacean Research and Management* 7 (2), 137–145.
- Paulson, A.J. (1986) Effects of flow rate and pre-treatment on the analyses of trace metals in estuarine and coastal seawater by Chelex-100. *Anal. Chem.*, 58, 183-187.
- Pinca, S., Dallot, S., 1995. Mesozooplankton and macrozooplankton composition patterns related to hydrodynamic structures in the Ligurian Sea (TROPHOS-2 experiment, April–June-1986). *Marine Ecology Progress Series* 126, 49–65.
- Platnick, S., King, M. D., Meyer, K. G., Wind, G., Amarasinghe, N., Marchant, B., Arnold, G. T., Zhang, Z., Hubanks, P. A., Ridgway, B., Riedi, J.: MODIS Cloud Optical Properties: User Guide for the Collection 6 Level-2 MOD06/MYD06 Product and Associated Level-3 Datasets, 141 pp., NASA Goddard, Greenbelt, MD, USA, 2015.
- Platt, T., Gallegos, C. L. and Harrison, W. G. 1980. Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton. *J. Mar. Res.* 38:687-701.
- Pyrina, M., Hatzianastassiou, N., Matsoukas, C., Fotiadi, A., Papadimas, C. D., Pavlakis, K. G. and Vardavas, I.: Cloud effects on the solar and thermal radiation budgets of the Mediterranean basin, *Atmos. Res.*, 152, 14-28, 2015.
- Ramaswamy V, Boucher O, Haigh J, Hauglustaine D, Haywood J, Myhre G, Nakajima T, Shi GY, Solomon S (2001) Radiative forcing of climate change. In: Houghton JT et al eds) *Climate change 2001, contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press, New York, USA, pp. 349-416
- Rayleigh, J. W., 1871. On the light from the sky, its polarization and color. *Philos. Mag.* 41:107-120.
- Rap, A., Spracklen, D. V., Mercado, L., Reddington, C. L., Haywood, J. M., Ellis, R. J., Phillips, O. L., Artaxo, P., Bonal, D., Restrepo Coupe, N., and Butt, N.: Fires increase amazon forest productivity through increases in diffuse radiation, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 4654–4662, doi:10.1002/2015GL063719, 2015.
- Ridame, C., Moutin, T., Guieu, C., 2003. Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea? *Oceanol. Acta* 26, 629–634.
- Robinson, A.R., M. Golnaraghi, W.G. Leslie, A. Artegiani, A. Hecht, E. Lazzoni, A. Michelato, E. Sansone, A. Theocharis and Ü. Ünlüata - 1991. The Eastern Mediterranean general circulation: features, structure and variability. *Dyn. Atm. Oceans*, 15: 215-240.
- Roderick, M. L., Farquhar, G. D., Berry, S. L. and Noble, I. R., 2001. On the direct effect of clouds and atmospheric particles on the productivity and structure of vegetation, *Oecologia* 129, 21–30
- Rodríguez F., Chauton M., Johnsen G., Andresen K., Olsen L. M., Zapata M., 2006. Photoacclimation in phytoplankton: implications for biomass estimates, pigment functionality and chemotaxonomy. *Mar. Biol.*, 148: 963–97.
- Ross, J. and Sulev, M.: Sources of errors in measurements of PAR, *Agr. Forest. Meteorol.*, 100, 103-125, 2000.
- Ruggaber, A., R. Forkel, and R. Dlugi, Spectral actinic flux and its ratio to spectral irradiance by radiation transfer calculations, *J. Geophys. Res.*, **98**, 1151–1162, 1993.
- Russell, P. B., Livingston, J. M., Dubovik, O., Ramirez, S. A., Wang, J., Redemann, J., Schmid, B., Box, M. and Holben, B. N. Sunlight transmission through desert dust and marine aerosols: diffuse light corrections to Sun photometry and pyrliometry. *J. Geophys. Res.* 109, D08207 (2004).
- Saggiomo V., Lazzara L., Mangoni O., Fani F., Santarpia I. (2010) - Parametri fotosintetici: curve fotosintesi-IR-radianza (PvsE - Metodo ¹⁴C). In: Socal G., Buttino I., Cabrini M., Mangoni O., Penna A., Totti C. (eds), *Metodologie di campionamento e di studio del plancton marino. ISPRA, Manuali e Linee guida*, **56**: 339-344.
- Saito MA, Goepfert TJ, Riit JT. 2008. Some thoughts on the concept of colimitation: three definitions and the importance of bioavailability. *Limnology and Oceanography* 53: 276–290.

- Sakshaug, E., Andresen, K. and Kiefer, D. A. (1989) A steady state description of growth and light absorption in the marine planktonic diatom *Skeletonema costatum*. *Limnol. Oceanogr.*, 34, 198-205.
- Satheesh, S. K., and V. Ramanathan, Large difference in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface, *Nature*, 405, 60-63, 2000.
- Sathyendranath, S. 1981. Influence des substances en solution et en suspension dans les eaux de mer sur l'absorption et la réflectance. Modélisation et applications à la télédétection. Ph.D. thesis, 3rd cycle, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris. 123 p.
- Sathyendranath, S., and T. Platt (1989), 'Remote sensing of ocean chlorophyll: Consequence of non-uniform pigment profile', *Appl. Optics* 28, 490-495.
- Sathyendranath, S., T. Platt, C. M. Caverhill, R. E. Warnock, and M. R. Lewis (1989), 'Remote sensing of oceanic primary production: Computations using a spectral model', *Deep-Sea Res. I* 36, 431-453.
- Schroeder, K., Gasparini, G. P., Borghini, M., Cerrati, G., Delfanti, R., 2010. Biogeochemical tracers and fluxes in the western Mediterranean, Spring 2005. *Journal of Marine Systems* 80, 8-24.
- Shifrin, K. S., 1951. Scattering of light in a turbid medium. NASA TT F-477, 212 pp, monografia.
- Shinn M.B. (1941) - A colorimetric method for the determination of nitrite. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13: 33-35.
- Sklenář P, Bendix J, Balslev H. Cloud frequency correlates to plant species composition in the high Andes of Ecuador. *Basic and Applied Ecology*. 2008; 9: 504-513. doi: 10.1016/j.baae.2007.09.007
- Sommer, U., Lengfellner, K., 2008. Climate change and the timing, magnitude, and composition of the phytoplankton spring bloom. *Global Change Biology* 14, 1199-1208.
- Sterner, R. W., and J. J. Elser. 2002. Ecological stoichiometry: The biology of elements from molecules to the biosphere. Princeton Univ. Press.
- Strickland J.D., Parsons T.R. (1968) - A practical handbook of sea-water analysis. *Bull. Fish. Res. Board Can.*, 167: 1-312.
- Sunda, W., Kleber, D.J., Kiene, R.P., Huntsman, S., 2002. An antioxidant function for DMSP and DMS in marine algae. *Nature* 418, 317e320.
- Tanaka, T., Thingstad, T. F., Christaki, U., Colombet, J., Cornet-Barthaux, V., Courties, C., ... Van Wambeke, F. (2011). Lack of P-limitation of phytoplankton and heterotrophic prokaryotes in surface waters of three anticyclonic eddies in the stratified Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 8(2), 525-538. <https://doi.org/10.5194/bg-8-525-2011>
- Tassan S., Ferrari G.M., 2002. A sensitivity analysis of the "Transmittance-Reflectance" method for measuring light absorption by aquatic particles. *J. Plankton Res.*, 24: 757-774.
- Thingstad, T. F., Krom, M. D., Mantoura, R. F. C., Flaten, G. A. F., Groom, S., Herut, B., Kress, N., Law, C. S., Pasternak, A., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T., Tselepides, A., Wassmann, P., Woodward, E. M. S., Riser, C. Wexels, Zodiatis, G., Zohary, T. (2005). Nature of Phosphorus Limitation in the Ultraoligotrophic Eastern Mediterranean, *Science* vol. 309 no. 5737 1068-1071, <https://doi.org/10.1126/science.1112632>
- Trisolino, P., di Sarra, A., Meloni, D. and Pace, G.: Determination of global and diffuse photosynthetically active radiation from a multifilter shadowband radiometer, *Appl. Optics.*, 55, 8280-8286, 2016.
- Trisolino P., di Sarra A., Meloni D., Pace G., Anello F., Becagli S., Monteleone F., Sferlazzo D.: Determination of Photosynthetically Active Radiation from multi-filter rotating shadowband measurements: Method and validation based on observations at Lampedusa (35.5°N, 12.6°E). *AIP Conf. Proc.* 1810, 080002, 2017 <https://doi.org/10.1063/1.4975533>
- Udo, S. O. and Aro, T. O.: New empirical relationships for determining global PAR from measurements of global solar radiation, infrared radiation or sunshine duration, *Int. J. Climatol.*, 20, 1265-1274, 2000.
- van de Hulst, H. C., 1957. Light scattering by small particles. New York, Wiley, 470 pp, monografia

- van der Linde, D. W. 1998. Protocol for the determination of total suspended matter in oceans and coastal zones. Joint Research Centre, Ispra. Technical note I.98.182.
- van Kooten O, Snel J (1990) The use of chlorophyll fluorescence nomenclature in plant stress physiology. *Photosynth Res* 25: 147–150
- VAN MOOY, B. A. S., AND OTHERS. 2009. Phytoplankton in the ocean use non-phosphorus lipids in response to phosphorus scarcity. *Nature* 485: 69–72.
- Volk T. & Hoffert. M.I.(1985) Ocean carbon pumps: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ exchanges. In *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present* (eds E.T. Sunquist & W.S. Broeke), pp. 99–110. American Geophysical Union, Washington, DC.
- Wang, L., Hu, B., Kisi, O., Zounemat-Kermani, M. and Gong, W.: Prediction of diffuse photosynthetically active radiation using different soft computing techniques, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 143, 2235–2244, doi:10.1002/qj.3081, 2017.
- Warren, J.D., Demer, D.A., McGehee, D.E., Di Mento, R., Fabrizio Borsan, J., 2004. Zooplankton in the Ligurian Sea: Part II. Exploration of their physical and biological forcing functions during summer 2000. *Journal of Plankton Research* 26, 1419–1427.
- Webb, A. R., Bais, A. F., Blumthaler, M., Gobbi, G.-P., Kylling, A., Schmitt, R., Thiel, S., Barnaba, F., Danielsen, T., Junkermann, W., Kazantzidis, A., Kelly, P., Kift, R., Liberti, G. L., Misslbeck, M., Schallhart, B., Schreder, J., and Topaloglou, C.: Measuring spectral actinic flux and irradiance: Experimental results from the ADMIRA (Actinic Flux Determination from Measurements of Irradiance), *J. Atm. Ocean Technol.*, 19, 1049–1062, 2002.
- Williams, P.J.leB. and Robertson, J.E. (1991). Overall planktonic oxygen and carbon dioxide metabolisms: the problem of reconciling observations and calculations of photosynthetic quotients. *J. Plankton Res.*, 13: 153–169.
- Wilson AM, Jetz W (2016) Remotely Sensed High-Resolution Global Cloud Dynamics for Predicting Ecosystem and Biodiversity Distributions. *PLOS Biology* 14(3): e1002415. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.1002415>
- Wright S. W., Jeffrey S. W., 2006. Pigment markers for phytoplankton production. In: Volkman J.K. (ed), *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Springer-Verlag, Berlin: 71–104.
- Wu, J., W. Sunda, E. A. Boyle, and D. M. Karl. 2000. Phosphate depletion in the western North Atlantic Ocean. *Science* 289: 759–762. doi:10.1126/science.289.5480.759
- Yentsch C. S. (1962) - Measurements of visible light absorption by particulate matter in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 7: 207–217.
- Yu, X., Wu, Z., Jianng, W. and Guo, X.: Predicting daily photosynthetically active radiation from global solar radiation in the Contiguous United States, *Energ. Convers. Manage.*, 89, 71–82, 2015.
- Zapata M., Jeffrey S. W., Wright S. W, Rodríguez F., Garrido J. L., Clementson L., 2004. Photosynthetic pigments in 37 species (65 strains) of Haptophyta: implications for oceanography and chemotaxonomy. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 270: 83–102.
- Zenetos, A., Gofas, S., Morri, C., Rosso, A., Violanti, D., García Raso, J. E., et al. (2012). Alien species in the Mediterranean Sea by 2012. A contribution to the application of European Union's Marine Strategy Framework Directive (MSFD). Part 2. Introduction trends and pathways. *Mediterr. Mar. Sci.* 13, 328–352. doi: 10.12681/mms.327
- Zhai, W., Zhao, Y., Wang, C., Xia, X., Xu, X. The impacts of radiation effects of atmospheric aerosol on rice production in the Yangtze Delta Region. *Remote Sensing and Modeling of Ecosystems for Sustainability V*. Edited by Gao, Wei; Wang, Hao. *Proceedings of the SPIE*, Volume 7083, article id. 70831C, 9 pp. (2008).