

5. IL CARBONIO ORGANICO NEL LAGO MAGGIORE: TENDENZA EVOLUTIVA, ORIGINE E CARATTERISTICHE QUALITATIVE

Cristiana Callieri, Mario Contesini, Roberto Bertoni

Oltre il 60% di tutta la sostanza organica presente nel Lago Maggiore ha dimensioni inferiori a 1 μm ed è per la maggior parte disciolta. La sua origine è prevalentemente autoctona, cioè è prodotta dall'attività della microflora autotrofa ed eterotrofa del lago. Ma anche sostanze alloctone, provenienti dal bacino imbrifero, contribuiscono a costituire l'insieme del materiale organico presente nel lago. Le sostanze organiche disciolte alloctone derivano dall'attività microbica su organismi vegetali ed animali e dalle attività umane. Tra queste è in aumento la produzione, per biosintesi o per sintesi, di sostanze bioattive (ad esempio, ormoni e farmaci) che, quando raggiungono il lago, interagiscono con la rete trofica.

L'importante ruolo della sostanza organica nella catena alimentare lacustre ci ha indotto ad ampliare, in questo triennio, il suo studio prendendo in esame, oltre alla sua evoluzione temporale, alcune sue caratteristiche qualitative (Ricerca 5) e valutando l'effetto di alcune sostanze organiche alloctone sul batterioplancton lacustre (Ricerca 6). In particolare, si è quantificata la presenza nei popolamenti naturali del lago di geni di resistenza ai principali antibiotici di sintesi, sostanze bioattive il cui continuo utilizzo nella terapia in ambito medico (umano e veterinario) esita nello sviluppo e nella permanenza nel lago di batteri antibiotico resistenti, con possibile alterazione della normale componente microbica e con un rischio per la salute umana per la possibile trasmissione dell'antibiotico resistenza a batteri patogeni.

La sostanza organica nel suo complesso può essere valutata come Carbonio Organico Totale (TOC) che è un efficace descrittore dello stato trofico di un lago. Il Lago Maggiore è un ecosistema dove il fitoplancton, il maggior produttore di sostanza organica, è dominato essenzialmente da diatomee in primavera e da picocianobatteri e forme coloniali (anche tossiche) in tarda estate. Tuttavia, in questi ultimi dieci anni, anche a causa dei cambiamenti climatici in atto, le dinamiche del fitoplancton e dei cianobatteri hanno subito notevoli e inaspettate variazioni che influenzano quantitativamente e qualitativamente la sostanza organica prodotta da questi organismi autotrofi.

Lo studio ormai trentennale del TOC presente nel Lago Maggiore ha mostrato che con il procedere dell'oligotrofizzazione di questo ecosistema si è verificata una significativa diminuzione delle concentrazioni di TOC. Il monitoraggio della qualità dell'importante riserva di acqua dolce costituita dal Lago Maggiore non può quindi prescindere dalla prosecuzione della serie storica di dati sul TOC in esso contenuto.

A partire dal 2013 lo studio del TOC si è ampliato includendo anche la valutazione delle sue caratteristiche qualitative. In particolare si è studiata, su base stagionale, la dinamica delle particelle esopolimeriche trasparenti (TEP, Transparent Exopolymeric Particles) e della CDOM (Chromophoric Dissolved Organic Matter). Le prime sono responsabili della componente mucillaginosa della DOM lacustre che, prodotta talvolta in modo massivo dall'attività algale, può interferire con le attività di pesca o può determinare la formazione di masse flottanti superficiali. La seconda è costituita da composti organici ad elevata aromaticità ed è quindi un indicatore di ingresso al lago di sostanza organica alloctona, prodotta nel bacino imbrifero.

5.1 TOC (Total Organic Carbon)

La concentrazione di Carbonio Totale Organico e Inorganico (TOC e TIC) è stata valutata analiticamente su campioni di acqua di lago prelevati con frequenza mensile alla stazione di massima profondità (Ghiffa) a 10 profondità scelte in modo da ottenere un profilo di questa variabile lungo la colonna d'acqua. Come in passato le misure di TOC sono state effettuate, previa filtrazione del campione su rete con maglie da 126 μ m, con un analizzatore Shimadzu 5000, dotato di autocampionatore, nel giorno stesso del prelievo

Nella Fig. 5.1 è presentata l'evoluzione temporale del TOC nelle zone fotica ed afotica del Lago Maggiore nel 2013, confrontata con il trend della stessa variabile nel quinquennio 2008-2012.

Dal suo esame emerge che la concentrazione di TOC si è mantenuta prossima ai valori misurati nel quinquennio precedente, confermando la sostanziale stabilità dello stato trofico del Lago Maggiore.

La concentrazione di TOC è stata massima nel periodo tardo primaverile ed estivo per poi decrescere progressivamente negli ultimi mesi dell'anno.

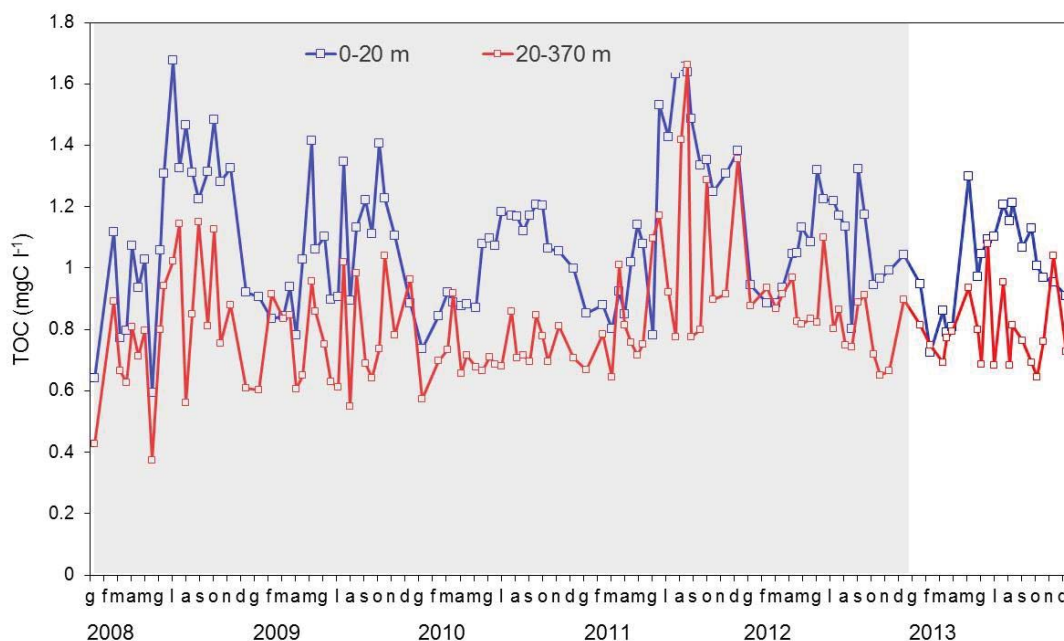


Fig. 5.1. Evoluzione temporale della concentrazione di TOC nelle zone fotica ed afotica del Lago Maggiore nel 2013 a confronto con i valori della stessa variabile nel quinquennio precedente.

Nella Fig. 5.2 il trend stagionale del TOC nell'epilimnio e nell'ipolimnio del Lago Maggiore è presentato in dettaglio per il 2013 insieme alle concentrazioni di Carbonio Inorganico Totale (TIC, Total Inorganic Carbon) nelle stessi strati. Dal suo esame si può constatare che nel Lago Maggiore il carbonio inorganico non è mai limitante poiché la sua concentrazione è di un ordine di grandezza superiore a quella del TOC. E' comunque evidente la diminuzione di TIC e il corrispondente aumento di TOC negli strati più superficiali nei mesi di maggior produzione autotrofa.

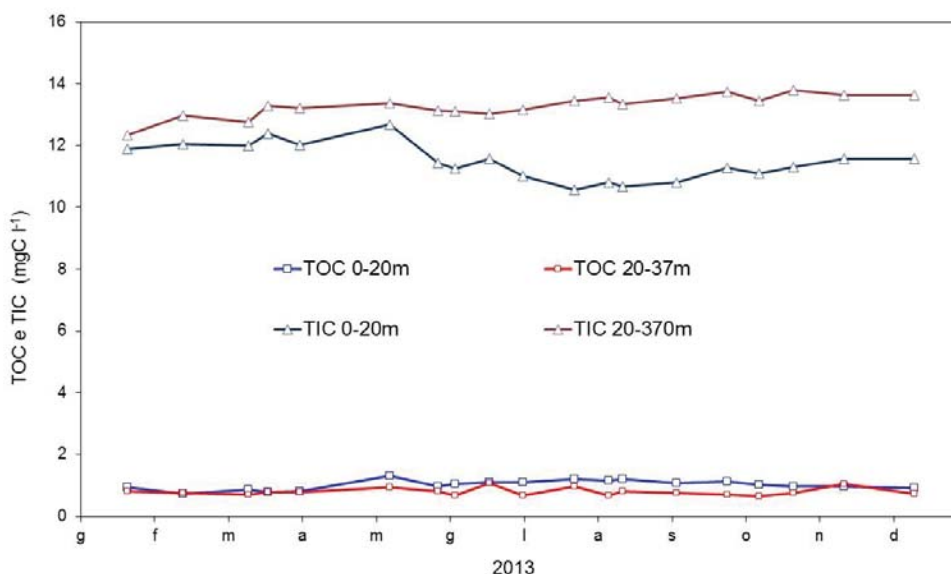


Fig. 5.2 Evoluzione stagionale nel corso del 2013 della concentrazione di Carbonio Organico Totale (TOC) e del Carbonio Inorganico Totale (TIC) nell'epilimnio e nell'ipolimnio del lago.

5.2 TEP (Transparent Exopolymeric Particles)

Le particelle esopolimeriche trasparenti (TEP) sono una classe di particelle organiche presenti negli ambienti acquatici sia marini che lacustri, formate da polisaccaridi escreti da cellule algali e batteriche (Alldredge *et al.* 1993, Passow 2002). Studi pregressi hanno mostrato che le TEP possono essere associate a fioriture primaverili di diatomee ma anche ad incrementi di aggregati cianobatterici autunnali (Grossart *et al.* 1997).

Quindi lo studio quantitativo del TEP nel Lago Maggiore lungo il profilo verticale e nelle diverse fasi stagionali può dare indicazioni utili sulle sostanze polimeriche extracellulari di natura glucidica che, rilasciate nell'ambiente dalle alghe e dai batteri, tendono a costituire aggregati ed a formare mucillagini e/o schiume in occasione anche di fioriture algali.

I campioni sono stati prelevati nella stazione di massima profondità (Ghiffa) a 10 profondità: superficie, 5m, 10m, 15m, 20m, 50m, 100m, 200m, 300m, 350m ed inoltre si è analizzata un campione integrato 0-20m per caratterizzare la zona epilimnetica ed uno 20-350m per quella ipolimnetica.

La metodica utilizzata è stata quella descritta da Passow e Alldredge (1995) con la quale le TEP sono colorate con alcian blu, un colorante cationico idrofilo che si lega ai lipopolisaccaridi. Si sono usate membrane in policarbonato con pori da 0.4 μm sulle quali si sono filtrati i campioni d'acqua ad un vuoto di 150 mm Hg e si sono colorate le particelle con 500 μl di una soluzione acquosa di alcian blu (8GX) allo 0.02% in acido acetico 0.06%. I filtri sono stati poi immersi in 6 ml di una soluzione al 80% di acido solforico per 2 ore. L'assorbanza veniva misurata a 787nm in una cuvetta di 1 cm e il valore del bianco (costituito da un filtro colorato con alcian blu) veniva sottratto alla misura.

Per ottenere la concentrazione di TEP si è proceduto ad una calibrazione con gomma xantano (Fig. 5.3.).

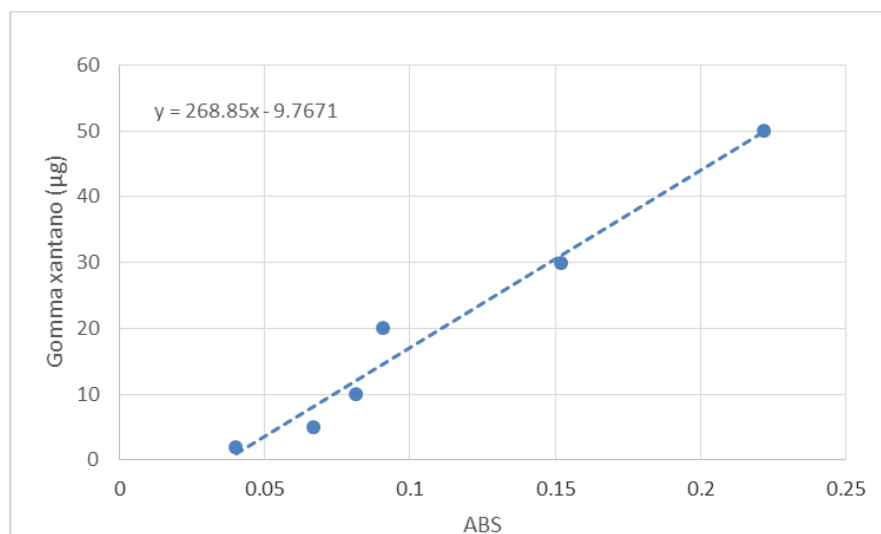


Fig. 5.3. Calibrazione con gomma xantano a differenti concentrazioni per la quantificazione del TEP

Nella Tabella 5.1. sono riportati i dati di TEP e di TOC della zona epi ed ipolimnetica. Si osserva che la TEP nell'ipolimnio è presente a concentrazioni molto basse o è assente, perché è nella zona trofogenica, eufotica che si produce questo materiale. Le variazioni stagionali del TEP seguono quelle del TOC e possono arrivare anche al 20% del carbonio organico totale, come media dello strato 0-20 m.

Tabella 5.1. Concentrazioni di TEP e TOC ($\mu\text{g L}^{-1}$) e % di TEP nella zona eufotica e afotica del Lago Maggiore 2013.

	TEP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TOC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% TEP
0-20 m			
14/02/2013	13	704	0.61
29/05/2013	201	1028	17.8
24/07/2013	291	1207	21.2
22/10/2013	117	1088	9.19
20-350 m			
14/02/2013	0	669	0
29/05/2013	28	729	2.61
24/07/2013	37	730	2.64
22/10/2013	35	759	3.39

Nelle Fig. 5.4 e 5.5 sono riportati i profili di TEP e TOC nelle quattro date di campionamento durante il 2013. In febbraio le concentrazioni di TEP sono vicine allo zero ma già in maggio si nota un repentino aumento soprattutto nello strato epilimnetico fino a 20m dove si raggiungono concentrazioni di poco superiori a $400 \mu\text{g L}^{-1}$. E proprio in primavera la concentrazione di TEP raggiunge il 40% di quella del carbonio organico totale (TOC) in superficie (Fig. 5.6.). Con il proseguire della

stagione, mentre il TOC aumenta, il TEP progressivamente diminuisce. Si deve notare tuttavia, che in luglio il TEP ha un picco ai 10 m.

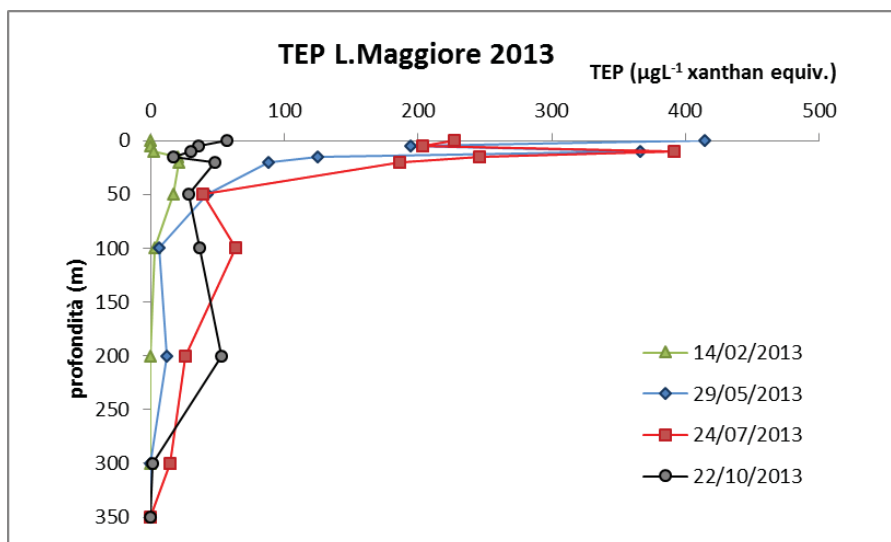


Fig. 5.4. Profili verticali delle concentrazioni di TEP nelle diverse stagioni, nel Lago Maggiore 2013, alla stazione di Ghiffa.

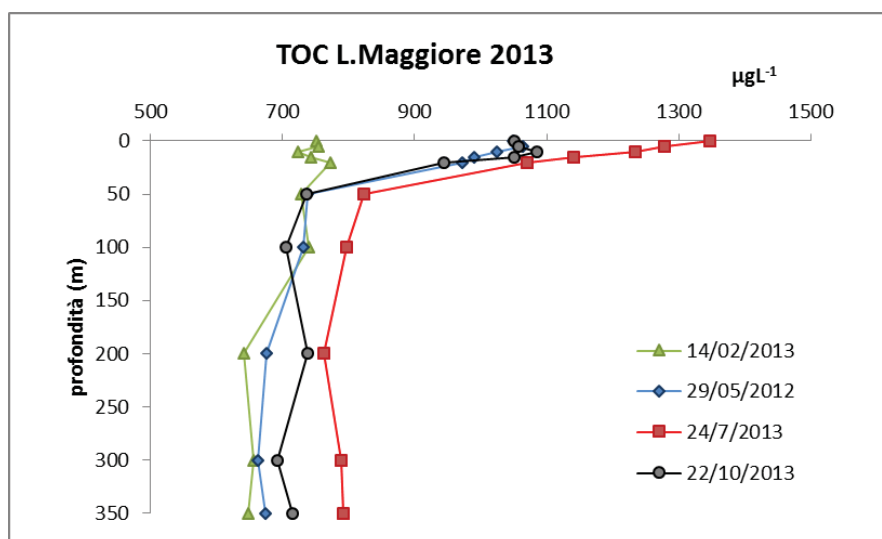


Fig. 5.5. Profili verticali delle concentrazioni di TOC nelle diverse stagioni, nel Lago Maggiore 2013, alla stazione di Ghiffa.

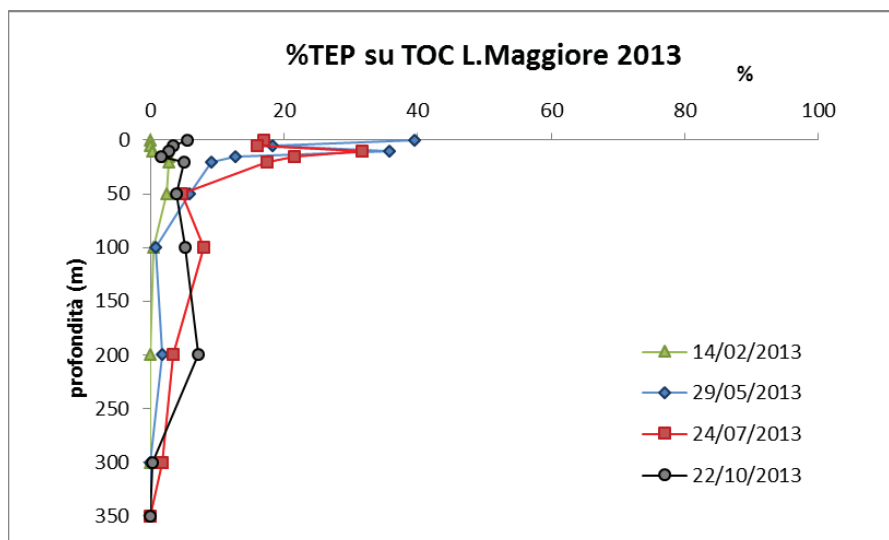


Fig. 5.6. Profilo verticale della percentuale di TEP sul TOC totale nelle diverse stagioni, nel Lago Maggiore 2013, alla stazione di Ghiffa.

5.3 CDOM (Chromophoric Dissolved Organic Matter)

La valutazione differenziale della componente autoctona, a basso peso molecolare, e di quella terrigena alloctona, ad alto peso molecolare, è stata effettuata con frequenza stagionale con stime dell'abbondanza relativa di CDOM (Chromophoric Dissolved Organic Matter) da spettri di assorbimento a specifiche lunghezze d'onda. Da questi si è calcolato la pendenza dello spettro (Spectral slope, S) nelle regioni a lunghezza d'onda più corta (275–295 nm) e più lunga (350–400 nm) e poi il loro rapporto (Slope Ratio, S_R). Questo rapporto è inversamente correlato al peso molecolare medio del DOM (Helms *et al.* 2008) e assume valori tanto più elevati quanto più nel DOM sono abbondanti le molecole a basso peso molecolare (autoctone) rispetto a quelle ad alto peso molecolare (alloctone). In altre parole, nei campioni con prevalenza di CDOM lacustre $S_{275-295} > S_{350-400}$ mentre è vero il contrario in campioni con prevalenza di CDOM di origine terrestre (alloctona). Quindi al crescere del peso molecolare S_R diminuisce per la maggior assorbanza del CDOM ad alto peso molecolare a lunghezza d'onda più lunghe. (Chen *et al.* 2011, Cory *et al.* 2011).

Nella Fig. 5.7 sono presentati i valori di S_R misurati nel corso del 2013 nelle diverse stagioni. S_R ha assunto valori minori o uguali ad 1 in febbraio e maggio, mostrando l'origine prevalentemente alloctona del DOM presente in quelle stagioni. E' da notare che in questi mesi i valori vicini ad 1 sono stati misurati negli strati epilimnici dove la produzione autoctona autotrofa, all'inizio in quelle stagioni, ha già immesso DOM a basso peso molecolare. Questo fatto è confermato anche dalle elevate concentrazioni di TEP misurate in maggio. Nell'ipolimnio S_R è invece decisamente inferiore all'unità dimostrando l'abbondanza di CDOM ad altro peso molecolare e quindi di origine terrestre. Nei mesi estivi ed autunnali la situazione si modifica ed S_R assume valori superiori ad 1 in tutta la colonna d'acqua documentando la presenza di sostanza organica autoctona, a basso peso molecolare, derivante dalla produzione algale epilimnica.

La valutazione di S_R ha confermato l'origine prevalentemente autoctona della sostanza organica presente nel Lago Maggiore ed ha mostrato la validità di questo parametro per il fingerprinting delle sorgenti di DOM. Esso sarà perciò un utile tracciante nel caso di presenza in lago di sostanze organiche qualitativamente e quantitativamente inconsuete, anche se non è possibile, con le metodiche disponibili, quantificare la frazione di TOC costituita da CDOM o da DOM a basso peso molecolare.

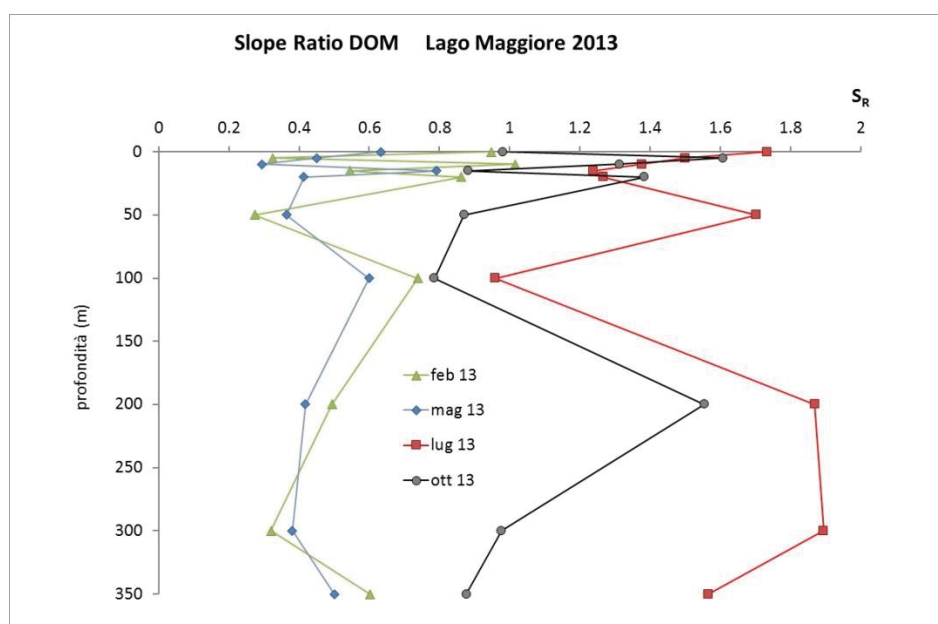


Fig. 5.7. Distribuzione verticale dei valori di S_R misurati nel Lago Maggiore nel 2013 in diversi periodi stagionali.

In conclusione, si può affermare che la concentrazione di sostanza organica, espressa come carbonio organico totale, nel Lago Maggiore nel 2013 non è cambiata in modo rilevante rispetto agli anni precedenti. La disponibilità di carbonio inorganico è sempre stata elevata durante tutto il corso dell'anno. Le TEP hanno costituito una frazione importante del DOM, fino al 40%, nei mesi di maggio e giugno negli strati epilimnici rimanendo su valori modesti e decrescenti con la profondità negli strati ipolimnici. Si tratta di quantità che, pur non avendo causato nel 2013 fenomeni critici, risultano tuttavia tali da far considerare con attenzione questa frazione della sostanza organica. In effetti, pur essendo il Lago Maggiore oligotrofo la massima concentrazione qui misurata ($400 \mu\text{gL}^{-1}$) è risultata superiore a quella media di 22 laghi della zona nord temperata ($256 \mu\text{gL}^{-1}$, de Vicente *et al.* 2010). Va ricordato che, oltre ai già ricordati effetti negativi sull'attività di pesca (ad es., per occlusione delle reti) e sulle caratteristiche dell'acqua (ad es., per formazione di schiume), le TEP nei laghi possono influenzare il trasporto e la segregazione del carbonio organico nei sedimenti con conseguenze importanti sul bilancio del carbonio.

La CDOM è risultata essere una componente importante del DOM negli strati più profondi nei mesi invernali e primaverili mentre nei mesi estivi ed autunnali la

componente autoctona, a basso peso molecolare, domina il DOM in tutta la colonna d'acqua. Il monitoraggio dell'abbondanza relativa di CDOM risulta importante nel quadro della valutazione degli effetti sul lago dell'evoluzione climatica in atto. Infatti, oltre ad evidenziare eventuali immissioni di sostanza organica terrigena a seguito dell'erosione e del dilavamento dei suoli causati da fenomeni meteorologici intensi, la fotodegradazione del CDOM dovuta alla radiazione UV può portare ad una incrementata presenza in lago di radicali idrossilici con aumento del rischio di danno per la salute da essi derivante (Vione *et al.* 2006). TEP e CDOM presentano, nel Lago Maggiore, una variabilità spaziale e temporale tale da renderli utili indicatori di eventuali variazioni qualitative della sostanza organica presente in lago.

Bibliografia

- Allredge A., U. Passow & B. Logan. 1993. The abundance and significance of a class of large transparent organic particles in the ocean. *Deep-Sea Res.*, 40: 113 - 140.
- Chen H., Zheng B., Song Y., Qin Y. 2011. Correlation between molecular absorption spectral slope ratios and fluorescence humification indices in characterizing CDOM. *Aquat Sci* 73:103–112
- Cory R.M., Boyer E.W., McKnight, D.M. 2011. Spectral Methods to Advance Understanding of Dissolved Organic Carbon Dynamics. In: Forested Catchments Forest Hydrology and Biogeochemistry. Eds Levia D. F., Carlyle-Moses D., Tanaka T. Springer Netherlands. vol. 216: 117-135
- de Vicente I, Ortega-Retuerta E, Mazuecos I P, Pace M L, Cole J J, Reche I. 2010. Variation in transparent exopolymer particles in relation to biological and chemical factors in two contrasting lake districts. *Aquat. Sci.* 72:443–453
- Grossart, H.P., M. Simon & B.E. Logan. 1997. Formation of macroscopic organic aggregates (lake snow) in a large lake: the significance of transparent exopolymeric particles, phytoplankton, and zooplankton. *Limnol Oceanogr.*, 42: 1651-1659.
- Helms JR, Stubbins A, Ritchie JD, Minor EC, Kieber DJ, Mopper K. 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 53:955–969.
- Passow, U. 2002. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Prog. Oceanogr.* 55: 287–333.
- Passow, U. & A.L. Allredge. 1995. A dye-binding assay for the spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles (TEP). *Limnol Oceanogr.*, 40: 1326–1335.
- Vione D, Falletti G, Maurino V, Minero C, Pelizzetti E, Malandrino M, Ajassa R, Olariu RI, Arsene C. 2006. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples. *Environ Sci Technol.* 40(12):3775-81.